

Doktori (*Ph. D.*) értekezés

Endrődi Balázs

**SZERKEZETI TÉNYEZŐK HATÁSA A VEZETŐ
POLIMEREK TERMOELEKTROMOS
TULAJDONSÁGAIRA**

TÉMAVEZETŐK:

Dr. Visy Csaba

professor emeritus

Dr. Janáky Csaba

egyetemi adjunktus

Kémia Doktori Iskola



SZTE TTIK

Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Szeged, 2015

Tartalomjegyzék

RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE.....	4
1. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	5
1.1. Termoelektromos jelenségek	5
1.1.1. A termoelektromos jelenségek vizsgálata.....	6
1.1.2. A termoelektromos jelenség termodinamikai leírása és a maximálisan elérhető hatásfok	8
1.1.3. Termoelektromos anyagok – fémek, szervetlen és szerves félvezetők	10
1.2. Vezető polimerek	12
1.2.1. A vezető polimerek típusai, alapvető tulajdonságaik	13
1.2.2. Az elektronvezető polimerek.....	14
1.2.3. Vezető polimerek szintézise	15
1.3. Szén nanocsövek.....	16
1.3.1. Egy- és többfalú szén nanocsövek	16
1.3.2. Szén nanocsövek szintézise.....	18
1.3.3. Rendezett szénnanocső-struktúrák.....	19
1.4. Vezető polimerek termoelektromos tulajdonságai.....	20
1.4.1. Molekuláris és morfológiai tulajdonságok hatása	22
1.4.2. Vezető polimer alapú kompozitok.....	26
1.4.3. Szén nanocső/vezetőpolimer-kompozitok	27
1.4.4. Rendezett szerkezetű szén nanocső/vezetőpolimer-kompozitok.....	29
2. CÉLKITŰZÉS	31
3. FELHASZNÁLT ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK	32
3.1. A munka során felhasznált vegyszerek	32
3.2. Mérési módszerek és eljárások	33
3.2.1. Elektrokémiai vizsgálati módszerek	33
3.2.2. Spektroszkópiai módszerek.....	35
3.2.3. Röntgendiffrakció (XRD)	37
3.2.4. Elektronmikroszkópos vizsgálatok.....	37
3.2.5. Egyidejű UV-látható spektroszkópiai és elektromosvezetés-mérés	38

3.2.6. Termoelektromos tulajdonságok jellemzése	39
4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEÉSÜK.....	43
4.1. Nanoszálás szerkezetű poli(3-alkiltiofén)ek előállítása és jellemzése	43
4.1.1. P3ATk kémiai szintézise és átkristályosítása	43
4.1.2. A P3AT vékonyrétegek redoxireakciója Ag(I)-ionokkal.....	48
4.1.3. A P3AT-k szerkezetének változása Ag(I)-ionokkal való reakció során.....	51
4.1.4. Az átkristályosítás hatása a P3AT-k termoelektromos tulajdonságaira.....	54
4.1.5. Az oxidálószer-koncentráció hatása a termoelektromos tulajdonságokra	56
4.1.6. Az oldallánchosszúság hatása a termoelektromos tulajdonságokra	57
4.1.7. Az oxidálószer hatása a termoelektromos tulajdonságokra	60
4.1.8. Következtetések I.: A nanoszálás P3AT-k termoelektromos tulajdonságai	62
4.2. MWCNTA/vezetőpolimer-kompozitok termoelektromos tulajdonságai	64
4.2.1. AZ MWCNTA-rétegek szerkezete és elektrokémiai tulajdonságai	64
4.2.2. MWCNTA/P3HT-kompozitok elektrokémiai szintézise	65
4.2.3. Az MWCNTA/P3HT-kompozitok összetételének jellemzése	67
4.2.4. A potenciosztatikus úton előállított MWCNTA/P3HT kompozitok szerkezete	70
4.2.5. Az MWCNTA/P3HT-kompozitok termoelektromos tulajdonságai	71
4.2.6. MWCNTA/PEDOT kompozitok szintézise, termoelektromos tulajdonságai.....	73
4.2.7. Következtetések II.: MWCNTA-kompozitok termoelektromos tulajdonságai.....	74
4.3. MWCNTA/vezetőpolimer-kompozitok töltéstárolási sajátságai.....	75
4.3.1. MWCNTA/PANI-kompozitok elektrokémiai szintézise	75
4.3.2. MWCNTA/PANI kompozitok szerkezetének vizsgálata	76
4.3.3. MWCNTA/PANI kompozitok töltéstárolási tulajdonságai	77
4.3.4. Következtetések III.: MWCNTA alapú kompozitok töltéstárolási tulajdonságai..	81
5. ÖSSZEFOGLALÁS	82
6. SUMMARY	85
7. IRODALOMJEGYZÉK	88
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	95

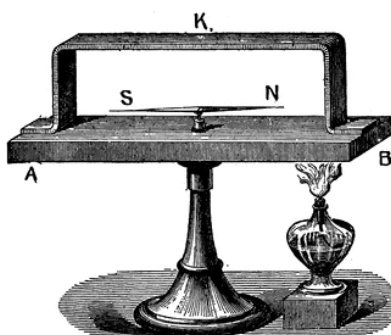
Rövidítések jegyzéke

SWCNT	Egyfalú szén nanocső
MWCNT	Többfalú szén nanocső
MWCNTA	Többfalú szénnanocső-szőnyeg
CCVD	Katalitikus kémiai gőzfázisú leválasztás
P3AT	Poli(3-alkiltiofén)
PT	Politiofén
P3MT	Poli(3-metiltiofén)
P3BT	Poli(3-butiltiofén)
P3HT	Poli(3-hexiltiofén)
P3OT	Poli(3-oktiltiofén)
P3DT	Poli(3-dodeciltiofén)
PEDOT	Poli(3,4-etiléndioxidtiofén)
PSS	Poli(4-sztirolszulfonát)
PANI	Polianilin
XRD	Röntgendiffrakció
FT-IR	Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia
UV-Vis	UV-látható
TEM	Transzmissziós elektronmikroszkópia
SEM	Pásztázó elektronmikroszkópia
ITO	Indium-ón-oxid

1. Irodalmi áttekintés

1.1. Termoelektromos jelenségek

A termoelektromos jelenségek megismerése az 1820-as évek elején Thomas Johann Seebeck felfedezésével vette kezdetét.^[1] Seebeck kísérletei során, az ábrán (**1. ábra**) látható elrendezésben két különböző fém alkotta hurok egyik csatlakozási pontját melegítve a hurokba helyezett iránytű kitérését tapasztalta. Az iránytű kitérésének oka a hőmérséklet-különbség hatására kialakuló feszültségkülönbség, ami elektromos áram kialakulásához vezet. A létrejövő termofeszültség és hőmérséklet-különbség közötti arányossági tényezőt a felfedező tiszteletére Seebeck-együtthatónak nevezzük (S).



1. ábra A Thomas Johann Seebeck által használt kísérleti elrendezés.^[2]

Egy évtizeddel később Jean Charles Athanase Peltier (1785–1845) fedezte fel a Seebeck-effektus fordítottját: a két különböző fémről készült hurkon elektromos áramot átvezetve az egyik csatlakozási pont lehűlését, míg a másik közös pont felmelegedését tapasztalta.

A Seebeck- és Peltier-hatások közötti termodinamikai kapcsolatot vizsgálva William Thomson (Lord Kelvin, 1824–1907) pusztán elméleti alapon megjósolta egy harmadik termoelektromos jelenség létezését, melyet a bizonyítását követően tiszteletére Thomson-effektusnak nevezünk. Ez utóbbi alapján, ha olyan anyagban folyik áram, mely mentén hőmérséklet-gradiens áll fenn, akkor azon (a Joule-hőn túlmenően) az árammal és a hőmérséklet-gradiens nagyságával arányos mennyiségű hő képződik vagy nyelődik el az áram irányától függően.^[1]

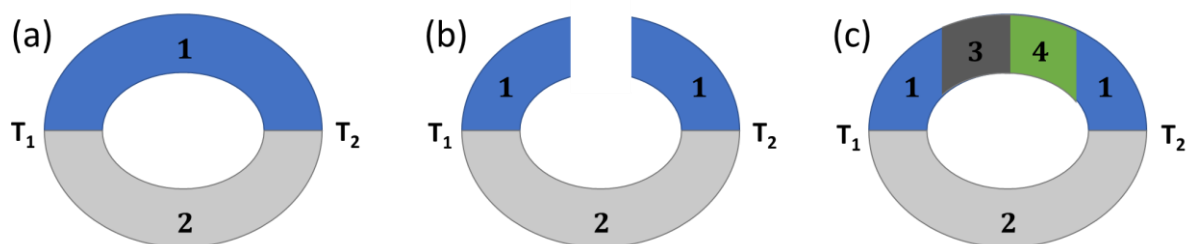
Felfedezésüket követően hamar felmerült a termoelektromos jelenségek gyakorlati alkalmazásának lehetősége: a Peltier-effektust kihasználva a hőmérséklet precíz szabályozása-

ra, míg a Seebeck-effektus alapján a hőmérséklet pontos mérésére, vagy akár ipari vagy kommunális hulladékhő hasznosítására alkalmas eszközöket készíthetünk.

Tömeges elterjedésüknek ugyan a mai napig gátat szab nagy előállítási költségük, illetve kis hatásfokuk, ennek ellenére számos helyen használnak termoelektromos elven működő készülékeket. A Peltier-elemeket megbízhatóságuk és hosszú élettartamuk miatt döntően a mikroelektronikai hőmérséklet-szabályozásban alkalmazzák, míg a Seebeck-effektust például műholdak és űrszondák hajtóművében, úgynevezett radioizotópos termoelektromos generátorokban használják ki (pl. a korábbi Apollo és napjaink Mars küldetései során).^[3,4]

1.1.1. A termoelektromos jelenségek vizsgálata

Ahogy Seebeck korai kísérletei is rámutattak, két különböző fémből hurkot készítve, majd a két csatlakozási pont között hőmérséklet-különbséget létrehozva azok között feszültségkülönbség lép fel. A számos különböző anyaggal, köztük fémekkel és félvezetőkkel, elvégzett vizsgálatok alapján Seebeck arra is képes volt, hogy a vizsgált rendszereket az egységnyi hőmérséklet-különbség hatására kialakuló feszültségkülönbség alapján sorba rendezze. Ez a sor azóta is alapként szolgál a különböző anyagok Seebeck-együtthatóinak összehasonlításánál.^[5]



2. ábra (a) Két különböző fém csatlakoztatásával létrehozott áramkör (b) a Seebeck-együttható meghatározásánál használt elrendezés (c) több különböző fém csatlakoztatásával létrehozott áramkör

A Seebeck által is vizsgált elrendezésben (**2. ábra (a)**) a két eltérő hőmérsékletű csatlakozási pont között feszültségkülönbség alakul ki, így a körben az ellenállástól függő áram folyik. Ez a korábban ismertetett Peltier és Thomson hatás együttes fellépéséhez, így a csatlakozási pontok, valamint az egyes fémek hőmérsékletének megváltozásához vezet.

Amennyiben ezt a kört az egyik fémnél egy nagy bemeneti impedanciájú mérőműszer közbeiktatásával megszakítjuk (**2. ábra (b)**), úgy annak két végpontja között lehetőség nyílik a

hőmérséklet-különbség hatására kialakuló termofeszültség mérésére. A műszer nagy ellenállása miatt a körön ekkor elhanyagolhatóan kicsi áram folyik, így ebben az esetben elhanyagolhatóvá válnak a Peltier és Thomson hatások, valamint a Joule-hő okozta hőeffektusok, így a mért nyitottáramkörü-feszültség csak a két anyag alkotta körre jellemző Seebeck-együtthatótól és a hőmérséklet-különbségtől függ.

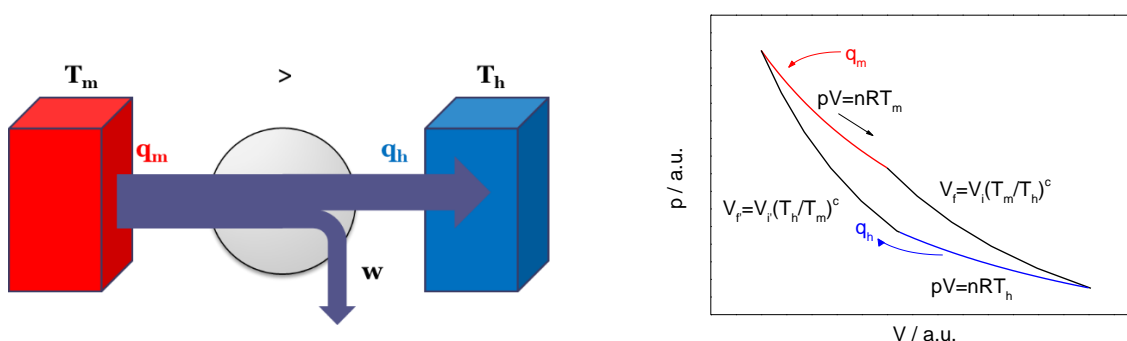
Fontos kihangsúlyozni, hogy a Seebeck együttható mérését minden esetben legalább két különböző anyag csatlakoztatásával tudjuk megvalósítani – legyen ez akár a méréshez használt készülék réz kontaktusa, vagy bármely más anyag. Ekkor azonban nem a vizsgált anyag Seebeck-együtthatóját (abszolút Seebeck-együttható), hanem a két anyag Seebeck-együtthatójának előjeles összegét mérjük (relatív Seebeck-együttható). Ennek oka, hogy fent bemutatott elrendezésben mind a két anyagon hőmérséklet-különbséget hozunk létre, ami mindkettő esetében a Seebeck-együtthatójával arányos feszültségkülönbség kialakulásához vezet. A két anyagon azonban a kör körüljárási irányát tekintve ellentétes irányú a hőmérsékletgradiens, így azonos Seebeck-együttható esetén (pl. két réz szál csatlakoztatásakor) a kialakuló, pontosan azonos méretű, de ellentétes előjelű feszültségkülönbségek egymást „kioltják”. Ez az oka, hogy a termoelektromos modulok mindig két rendkívül eltérő Seebeck-együtthatójú anyagból épülnek fel. Napjainkban leggyakrabban n- és p-típusú félvezetők, így ellentétes előjelű Seebeck-együtthatójú anyagok csatlakoztatásával hoznak létre termoelektromos eszközöket. További fémek csatlakoztatása (**2. ábra (c)**), melyek mindkét vége azonos hőmérsékletű, nem befolyásolja a mért termofeszültség értékét.

Annak ellenére, hogy a termoelektromos mérések során mindig valamilyen másik anyaghoz viszonyított értéket határozhatunk meg, lehetőség van az abszolút Seebeck-együtthatók kiszámítására is. Ehhez elegendő egyetlen anyag abszolút Seebeck-együtthatóját meghatározni a teljes vizsgálni kívánt hőmérséklet-skálán, majd ehhez viszonyítva minden anyagra meghatározható az abszolút érték. Mivel a szupravezető anyagok Seebeck-együtthatója zérus, így ezeknél a méréseknél az ólom mélyhőmérsékleten, szupravezetőkkel szemben mért és szobahőmérsékletre extrapolált Seebeck-együtthatóját alkalmazzák.^[6]

A dolgozatom későbbi fejezeteiben bemutatott értékek minden esetben a polimerekre, vagy kompozitokra jellemző abszolút értékek.

1.1.2. A termoelektromos jelenség termodinamikai leírása és a maximálisan elérhető hatások

A termoelektromos anyagok termodinamikai értelemben nem mások, mint két különböző hőmérsékletű hőtartály között működő hőerőgépek. Az ilyen gépek a melegebb hőtartályból hőt vesznek fel (q_m), melynek egy részét a hideg hőtartályba továbbítják (q_h), a fennmaradó részét pedig hasznos(ítható) munkává alakítják (**3. ábra**). A hőerőgépek első (bár nem teljes), 1824-es leírása a gyakran a modern termodinamika atyjaként emlegetett Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796–1832) nevéhez fűződik.^[7]



3. ábra A hőerőgépek működése és a Carnot-ciklus.

Carnot munkájában egy hőerőgép működését egy 4 reverzibilis lépést tartalmazó ciklusban mutatja be (izoterm expanzió, adiabatikus expanzió, izoterm kompresszió, adiabatikus kompresszió), megalapozva ezzel a termodinamika William Thomson és Rudolf Clausius által kimondott második főtétele. Levezetése alapján a hőerőgépek maximális hatékonysága (Carnot-hatékonyság) csupán a két hőtartály abszolút hőmérsékletétől függ:

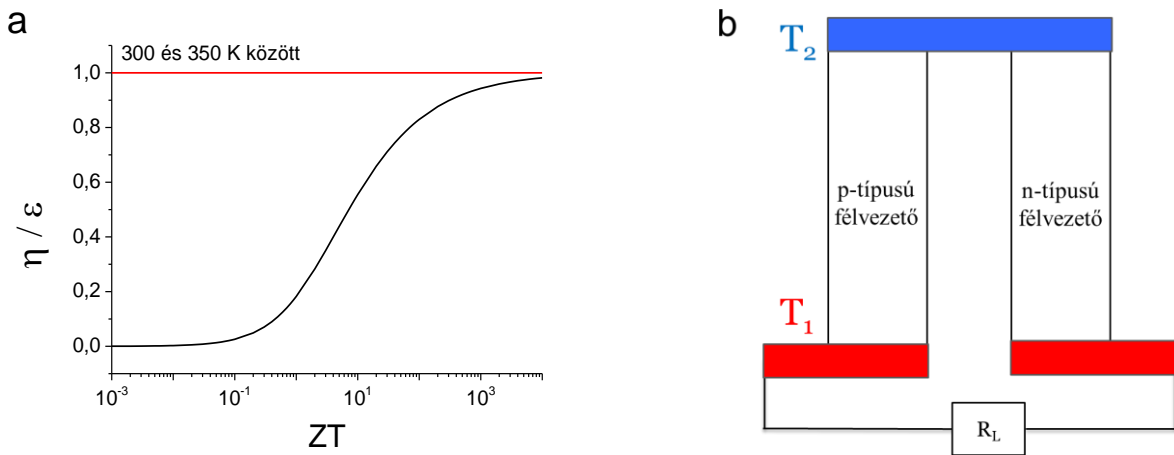
$$\varepsilon_{\text{Carnot}} = \frac{T_m - T_h}{T_m} \quad (1)$$

A termoelektromos anyagok működése ugyan felfogható a klasszikus hőerőgépekhez hasonlóan, hatásfokuk vizsgálatakor azonban a Carnot-féle tárgyaláshoz képest jelentősen több paramétert kell számításba vennünk. Ebben az esetben számolnunk kell a különböző termoelektromos jelenségek egyidejű fellépése mellett a minta hővezetéséből, valamint a Joule-hőből származó veszteségekkel is. A termoelektromos anyagok hatásfokára (η) levezetett képlet, a részletek tárgyalása nélkül, a következőképpen adható meg:^[5]

$$\eta = \frac{T_m - T_h}{T_m} \frac{(M-1)}{(M + T_h / T_m)} \quad (2)$$

$$M = (1 + ZT_{\text{átlag}})^{1/2} \quad (3)$$

Jól látható, hogy a kifejezés első tagja maga a Carnot-hatékonyság. A szorzótényezőként szereplő másik tag a hőtartályok abszolút hőmérséklete mellett kizárólag a termoelektromos anyagok legfontosabb jellemző paraméterétől, azok jósági tényezőjétől (Z) függ.



4. ábra (a) A termoelektromos anyagok hatásfokának függése a dimenziómentes jósági tényezőtől.
(b) Termoelektromos áramtermelő modul sematikus vázlata.

A termoelektromos anyagok hatásfokára vonatkozó kifejezést vizsgálva látható, hogy ahogy Z értéke egyre nagyobb, működésük úgy közelíti meg a Carnot-hatékonyságot (**4. ábra**). Ahhoz, hogy a termoelektromos anyagok fel tudják venni a versenyt a hétköznapi alkalmazásban álló hőerőgépekkel (pl. autók motorja), működésüknek el kell érnie a 40-50%-os Carnot-hatékonyságot. Egy 300 és 350 K hőmérsékletű hőtartályok között működő termoelektromos modult példaként véve, annak dimenziómentes jósági tényezője ehhez legalább 4 kell, hogy legyen.^[8] Érdeemes azonban megjegyezni, hogy a termoelektromos anyagok fejlesztése nem feltétlenül a nagyméretű hőerőművek létrehozását, illetve a mai alkalmazásban lévővel való versengést célozza, hanem sokkal inkább az ipari és hétköznapi folyamatok során keletkező hulladékhő (például személygépkocsik kipufogógáza) lokális hasznosítását, ahol gyengébb teljesítménnyel is nagy hasznot hajthatnak.^[4]

A termoelektromos jósági tényező dimenziómentes formájában az alábbi kifejezéssel adható meg:

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{\kappa} T \quad (4)$$

A képletben σ a fajlagos elektromos vezetés, κ a hővezetési együttható, míg S a Seebeck-együttható. A jósági tényező helyett a szakirodalomban elterjedten használják továbbá a teljesítménytényezőt (P), ami a jósági tényező töltéshordozó-koncentrációtól leginkább függő paramétereit tartalmazza:

$$P = \sigma S^2 \quad (5)$$

A kifejezésekben szereplő paraméterek szerepét a következő kvalitatív megfontolások alapján érthetjük meg: az áramkörben (**4. ábra**) a hőmérséklet-különbség hatására feszültség-különbség ébred, melynek nagyságát a két anyag Seebeck-együtthatója határozza meg. A hőmérséklet-különbség fenntartása érdekében fontos, hogy a minta hővezetése rossz legyen, ellenkező esetben ugyanis a fennálló hőmérséklet-gradiens lecsökken, a termofeszültség csökkenését vonva maga után. A jó elektromos vezetés a kinyerhető hasznos munka maximalizálása és a Joule-hőből (I^2R , ahol I az áramerősség, R a minta ellenállása) származó veszteségek minimalizálása szempontjából döntő fontosságú.

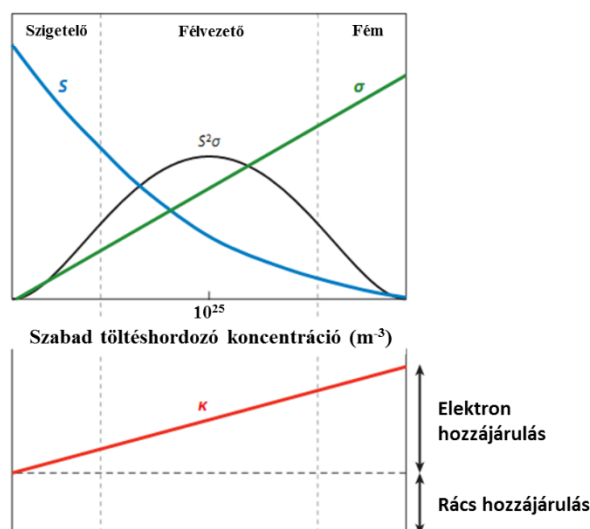
1.1.3. Termoelektromos anyagok – fémek, szervetlen és szerves félvezetők

Seebeck kísérletei nyomán a lehetséges termoelektromos anyagok keresését a kutatók a különböző fémek vizsgálatával kezdték. Gustav Wiedemann (1826-1899) és Rudolph Franz (1826-1902) tapasztalati úton azt találta, hogy adott hőmérsékleten az elektromos és a hővezetés aránya különböző fémek esetén jó közelítéssel megegyezik (Wiedemann-Franz összefüggés, $\kappa / \sigma = LT$, ahol $L=2,44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ a Lorenz-szám). Így csak a kiemelkedő Seebeck-együtthatóval rendelkező fémek esetén várhatunk jó termoelektromos teljesítményt. Ahogy azonban a következő táblázat összegzi, a fémekre általánosan jellemző kis Seebeck-együttható a fentebb tárgyaltaktól több nagyságrenddel elmaradó jósági tényezőhöz vezet, gátolva azok termoelektromos áramtermelésben való alkalmazását.^[9]

1. táblázat. Néhány fém elektromos és hővezetési tényezője, Seebeck-együtthatója és dimenziómentes jósági tényezője szobahőmérsékleten.

Fém	$\sigma / \text{S m}^{-1}$	$\kappa / \text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	$S / \mu\text{V K}^{-1}$	ZT
Cr	$7,75 \times 10^7$	90	21,8	$1,22 \times 10^{-2}$
Ti	$2,38 \times 10^7$	21,9	9,10	$2,70 \times 10^{-3}$
Ni	$1,39 \times 10^7$	90,5	-19,5	$1,77 \times 10^{-2}$
Pb	$4,84 \times 10^6$	35,2	-1,05	$4,55 \times 10^{-5}$
Au	$4,41 \times 10^7$	315	1,94	$1,62 \times 10^{-4}$
Cu	$5,80 \times 10^7$	398	1,83	$1,44 \times 10^{-4}$
Al	$3,66 \times 10^7$	237	-1,66	$1,26 \times 10^{-4}$

A termoelektromos anyagok vizsgálatát célzó kutatások így napjainkban leginkább a félvezetőkre összpontosulnak. A korai kutatási eredmények, illetve szilárdtestfizikai megfontolások rámutattak, hogy ugyan a Wiedemann-Franz törvény nem érvényesül a félvezetők esetében, az egyes paraméterek és azok változása ebben az esetben sem független egymástól. Adalékolatlan állapotukra jellemző, általában rossz elektromos vezetőségük a szabad töltéshordozók számának növelésével (elektron többlet, vagy hiány, azaz lyukak kialakításával) javítható, ez azonban a Seebeck-együttható csökkenésével, valamint a hővezetés (a töltéshordozók hozzájárulásából adódó) növekedésével jár (5. ábra). Az ellentétes hatások eredőjeként a félvezetők esetén a termoelektromos jósági tényező egy adott adalékolási szintnél (töltéshordozó koncentráció) maximumot mutat.^[10]



5. ábra A termoelektromos tulajdonságokat befolyásoló fizikai paraméterek és a teljesítménytényező változása a szabad töltéshordozó koncentrációjával félvezető anyagok esetén.^[10]

A szervesetlen félvezetők termoelektromos tulajdonságainak kutatása során az első igazi áttörést a Bi_2Te_3 1954-es első vizsgálata hozta meg, melynek szobahőmérsékleten meghatározott dimenziómentes jósági tényezője mind p-, mind pedig n-típusú adalékolás hatására is $ZT=1$ körülinek adódott.^[11,12] Ezt követően megindult az új anyagok, illetve ötvözetek szintézise, termoelektromos tulajdonságuk megismerése. Az általában Pb, Bi, Te, Sn, Si, Se elemeket tartalmazó anyagokról azonban elmondható, hogy hatásfokuk csak nagy hőmérsékleteken megfelelő, szobahőmérsékleten nem, vagy nem jelentősen haladják meg a Bi_2Te_3 -ra mért értékeket.^[13-16]

Ezen anyagok rendkívül nagy előállítási költségei előtérbe helyezik az új termoelektromos anyagok keresésére irányuló kutatásokat. Így többek között jelentős tudományos figyelem irányul a lényegesen olcsóbban előállítható, könnyen megmunkálható, kis hővezetőségű és esetenként kiemelkedően nagy Seebeck-együtthatóval rendelkező szerves vezető polimerek vizsgálatára.^[17,18]

Mivel doktori munkám során vezető polimerek, illetve szén nanocső tartalmú vezetőpolimer-kompozitok vizsgálatával foglalkoztam, így dolgozatom további részében ezen anyagokat mutatom be, különös tekintettel azok termoelektromos tulajdonságaira.

1.2. Vezető polimerek

A mesterséges polimerek, műanyagok, a bakelit 1907-es feltalálása óta igen fontos termékekké váltak a mindennapi életben. Elég csupán azt a tényt megemlíteni, hogy az elmúlt 30 évben már nagyobb mennyiségű műanyagot alkalmaz az emberiség, mint rezes és alumíniumot együtt.^[19] Mind a hétköznapi életben, mind ipari folyamatokban számos területen használták és használják ki jó mechanikai tulajdonságaikat, kémiai ellenálló képességüket és nem utolsósorban elektromos szigetelő sajátságukat.

Sokáig ismeretlen volt, hogy léteznek elektromosan vezető polimerek is, annak ellenére, hogy Henry Letheby már 1862-ben (igaz akaratlanul) állított elő vezető polianilint.^[20] Az 1970-es években azonban három tudós, Alan Jay Heeger (Kalifornia Egyetem, USA, 1936–), Alan Graham MacDiarmid (Pennsylvaniai Egyetem, USA, 1927–2007) és Hideki Shirakawa (Tsukuba Egyetem, Japán, 1936–) munkája révén megindult a vezető polimerek megismerése, új polimerek előállítása, felhasználási lehetőségeinek keresése.^[21]



6. ábra A 2000.-évi Kémiai Nobel-díj nyertesei:
Alan G. MacDiarmid† Hideki Shirakawa Alan J. Heeger.

Ezen műanyagok legkülönösebb tulajdonsága, hogy elektromos vezetőségük nagyságrendekkel megváltoztatható oxidáció vagy redukció révén. A szakterület napjainkra olyan fontossá vált, hogy a három tudóst úttörő munkásságuk elismeréseként 2000-ben kémiai Nobel-díjjal tüntették ki.^[22]

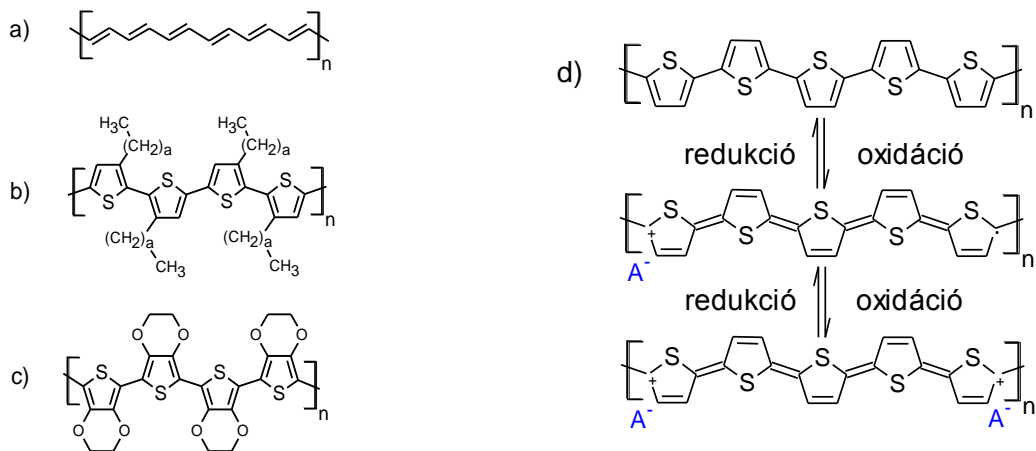
1.2.1. A vezető polimerek típusai, alapvető tulajdonságaik

A vezető polimerek elnevezés tulajdonképpen egy gyűjtőnév, mely magába foglalja a vezetési mechanizmusok alapján megkülönböztetett ionvezető polimereket, a redoxi polimereket és az elektronvezető polimereket.^[23]

A semleges vázzal rendelkező ionvezető polimerek esetében az elektromos vezetés valamely ion láncon belüli elmozdulásával, míg a redoxi polimerek esetében a vázon belül vagy azon valamilyen módon rögzített redoxi-centrumok közötti elektronátugrással valósul meg. Az elektronvezető polimerek esetében a vezetés a polimer molekuláris szerkezetéhez, a delokalizált elektronrendszeréhez köthető. Ugyanakkor az elektronvezető polimerek esetén a másik két csoportra jellemző mechanizmus is szerepet játszik: e polimerek esetében is történik elektronátugrás a láncok, és a hibahelyek között, oxidációs állapotuk változását pedig minden esetben ion- és oldószermozgás kíséri.

1.2.2. Az elektronvezető polimerek

Az elektronvezető polimerek olyan monomerek ismétlődéséből felépülő makromolekulák, melyekben (a hibahelyektől eltekintve) folyamatos lánc menti konjugáció alakul ki (7. ábra).



7. ábra Néhány vezető polimer szerkezeti képlete: a) poliacetilén, b) poli(3-alkiltiofén), c) poli(3,4-etiléndioxítiofén). d) A töltéshordozók kialakulása a politiofén oxidációja során.

Ezen anyagok semleges állapotukban a szigetelőkhöz, félvezetőkhez hasonló vezetési tulajdonságokat mutatnak. Töltéshordozókat létrehozva a polimerláncon – melyek a konjugált lánc mentén szabadon elmozdulhatnak – azonban elektromos vezetésük nagymértékben megnő, egyes polimereknél megközelítve akár a fémekre jellemző értékeket.^[24,25] A szabad töltéshordozók kialakítása a polimerlánc oxidációjával (7. ábra (d)), vagy ritkábban redukációjával történhet. Ezt követően a polimerrétegbe a töltés-neutralitás elve értelmében kompenzáló ionok áramlanak. Fontos hangsúlyozni tehát, hogy a szerves félvezetőkkel szemben a vezető polimerek esetében nem a „szennyező anyag” beépülése vezet a töltéshordozók kialakulásához, hanem éppen fordítva, az annak következménye, hogy a polimerlánc redoxi átalakítása során azon szabad töltéshordozók alakulnak ki.

A dolgozatom további részében elektronvezető polimerekkel foglalkozom, de nevüket az egyszerűség kedvéért vezető polimerekként említem.

1.2.3. Vezető polimerek szintézise

A vezető polimerek szintézisét kémiai vagy elektrokémiai úton valósíthatjuk meg.^[23,26,27] Előbbit többnyire akkor alkalmazzuk, mikor a vizsgálatokhoz vagy a felhasználáshoz nagyobb mennyiségű anyagra van szükség, míg utóbbinak a redoxi tulajdonságok, a spektrális átalakulások, az elektromos vezetés változásának vizsgálatakor, valamint módosított elektródként történő alkalmazáskor jut fontos szerep.^[28]

Kémiai polimerizáció során a monomert valamely megfelelő redoxi potenciállal rendelkező anyag, legtöbbször valamilyen Fe(III)- vagy peroxo-diszulfát ionokat tartalmazó vegyület alkalmazásával oxidáljuk.^[29] Fontos megemlíteni, hogy a klasszikus, iniciált polimerizációtól eltérően itt minden egyes monomer két elektron (és két proton) leadásával oxidálódik, így megőrizve a konjugált elektronrendszert a kialakuló polimerben is. A képződő polimer (egyéb felületaktív anyagok hozzáadása nélkül) kiválik az oldatból, így egyszerű szűréssel el tudjuk választani a kész terméket.

Az elektrokémiai polimerizáció során a polimert egy munkaelektrodként alkalmazott elektród felületére választjuk le.^[30] A kémiai oxidálószer ekkor a monomert tartalmazó oldatba merülő elektródra kapcsolt megfelelően pozitív potenciál alkalmazásával váltjuk ki. A megfelelő áramsűrűség fenntartása érdekében ez esetben szükség van valamilyen indifferens vezetőső alkalmazására is. Az elektrokémiai szintézisek tervezésénél fontos szempont, hogy az oldószert, a vezetősőt és az elektródok anyagát is úgy válasszuk meg, hogy azok az adott potenciáltartományon ne vegyenek részt (elektro)kémiai reakcióban.

A leválasztást leggyakrabban állandó áramsűrűséggel vagy állandó potenciálon végzik megfelelő mennyiségű töltés áthaladásáig. Az első esetben az elektródra leváló polimer mennyisége (állandó áramkihasználás mellett) lineárisan növekszik az idővel, azonban ahogy csökken az oldatban a monomer koncentráció, úgy egyre pozitívabb potenciált kell alkalmazni, így fennáll annak veszélye, hogy zavaró elektrokémiai átalakulások (pl. az oldószer elektrokémiai oxidációja, vízbontás) indulnak be. Ezt könnyen kiküszöbölhetjük potenciosztatikus (állandó potenciált alkalmazó) polimerizáció alkalmazásával. Ekkor a réteg növekedése azonban nem állandó sebességgel zajlik, ami esetenként kedvezőtlen tulajdonságú polimer kialakulásához vezethet.

Gyakran választanak le vezetőpolimer-rétegeket potenciodynamikus módszerrel, például a potenciál két végérték közötti állandó sebességű pásztázásával. Ekkor az anódos tartományon lejátszódó oxidációs folyamatot egy redukciós lépés követ, amelynek során a levált polimerréteg relaxálhat (ion- és oldószermozgás, szerkezeti átrendeződés történhet), illetve a monomerben elszegényedő oldatréteg feltöltődésére is lehetőség nyílik. A szintézis első ciklusa során az elektród felületén egy vékony polimer film válik le, ami a további ciklusok során egyre vastagabb lesz.

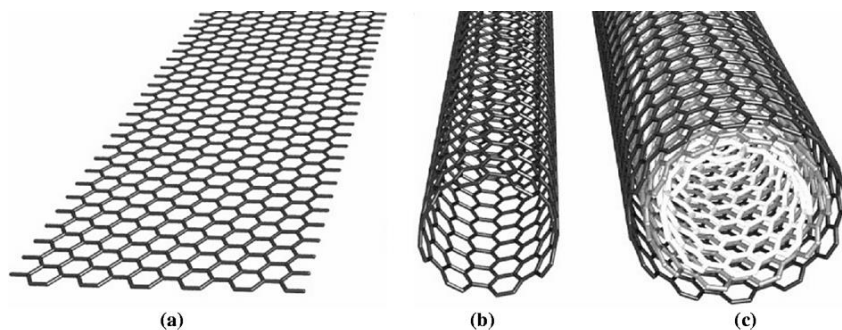
1.3. Szén nanocsövek

Régóta ismert, hogy a szén különböző allotróp módosulataiban fordul elő a természetben. Az amorf szén, a gyémánt és a grafit már régóta ismert formák, azonban a fullerének, a szén nanocsövek és a grafén felfedezése (kimutatása) csak a XX. század végén, XXI. század elején történt meg, döntően az anyagtudományi képalkotó módszerek fejlődésének köszönhetően.^[31]

Mivel doktori munkám során a fenti csoportból a szén nanocsövekkel foglalkoztam, így a következőkben ezek szerkezetét, tulajdonságait mutatom be röviden.

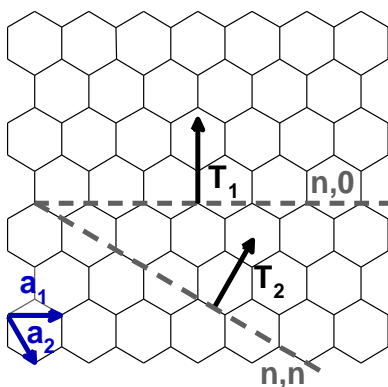
1.3.1. Egy- és többfalú szén nanocsövek

A szén nanocsövek szerkezetét legkönnyebben a grafit szerkezetéből kiindulva érthetjük meg. A grafit egymás felett elhelyezkedő lapokból áll, melyek egyenként hatszöges elrendeződésű szénatomokból épülnek fel. Ezeket a lapokat eltávolítva egymástól, az egy szénatom vastagságú réteget nevezzük grafénnek (**8. ábra (a)**). A szén nanocsövek tulajdonképpen a grafén származékaiként képzelhetők el: az egyfalú szén nanocsövek (SWCNT) egy, míg a többfalú szén nanocsövek (MWCNT) több grafénsík koncentrikus felcsavarodásával jöhetnek létre.



8. ábra Különböző szén allotrópok szerkezete: (a) grafén (b) egyfalú szén nanocső (c) többfalú szén nanocső.^[32]

A grafénlap feltekeredése számos különböző módon képzelhető el. A feltekeredés irányát egyértelműen megadhatjuk az egymásba kapcsolódó, kezdő és végponti szénatomok összekötésével – ezt nevezzük a szén nanocső kiralitási vektorának ($\vec{C}_H = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$). A feltekeredés akirális nanocsövekhez vezető két szélső esetét a grafén rács két szomszédos, illetve kettő 2 szénatom távolságban lévő pontján átmenő vektorokkal adhatjuk meg (**9. ábra**). Az előbbi esetben kialakuló szerkezetet karosszék, míg utóbbit cikk-cakk konfigurációnak nevezzük. A két szélső eset közé eső szén nanocsövek királisak.



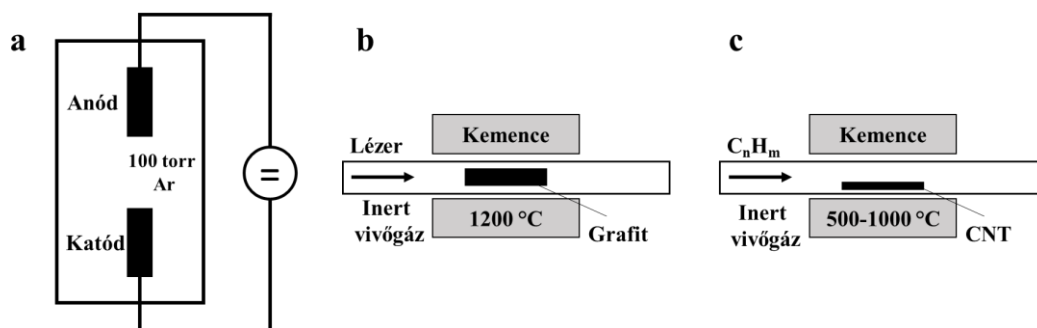
9. ábra A szén nanocsövek feltekeredési irányát jelző kiralitási vektor szemléltetése.

Az egyfalú szén nanocsövek elektromos tulajdonságát, így fémes vagy félvezető jellegét egyértelműen meghatározza azok kiralitási vektora. Elméleti megfontolások alapján elmondható, hogy míg a karosszék szerkezetű szén nanocsövek mindig, addig a cikk-cakk és a királis nanocsövek csak akkor fémes vezetők, ha az elemi vektorok szorzótényezőire teljesül, hogy $(n-m)/3$ egész szám. Ellenkező esetben ezek a nanocsövek félvezető tulajdonságúak.

Az egyfalú szén nanocsövek koncentrikus egymásba épüléséből kialakuló többfalú szén nanocsövek elektromos tulajdonságait nem lehet ilyen egyértelműen definiálni. Ezeknél ugyanis rendezetlenül váltakoznak a fém és félvezető tulajdonságú rétegek.^[33]

1.3.2. Szén nanocsövek szintézise

A szén nanocsövek első (tudatos) szintézise és kimutatása Sumio Iijima (1939–) nevéhez fűződik. Iijima 1991-ben a fullerének előállításához hasonló elektromos ívkisülési kísérlet során tűszerű struktúrák képződését tapasztalta, melyekről a későbbi transzmissziós elektron-mikroszkópos felvételek alapján kiderült, hogy azok többfalú szén nanocsövek.^[34] A következőkben a szén nanocsövek néhány szélesebb körben elterjedt szintézismódszerét mutatom be, a teljesség igénye nélkül.^[35]



10. ábra Szén nanocső szintézisére irányuló módszerek sematikus vázlata: (a) Elektromos ívkisülés (b) Lézerabláció (c) CCVD szintézis.

Elektromos ívkisülés: Az Iijima által is alkalmazott szintézismódszer során két grafit elektródot csökkentett nyomású kamrába tesznek. Ezt követően az elektródokat megfelelő távolságba hozva, nagy egyenfeszültség alkalmazásával azok között ívkisülést hoznak létre. Az ívkisülés hatására kialakuló igen nagy hőmérséklet miatt az elektródok anyaga szublimál, és (többek között) többfalú szén nanocsövek képződnek. Az eljárás módosításával, fém katalizátorok bevezetésével megfelelő körülmények között egyfalú szén nanocsövek szintézisére is lehetőség nyílik.^[36-38]

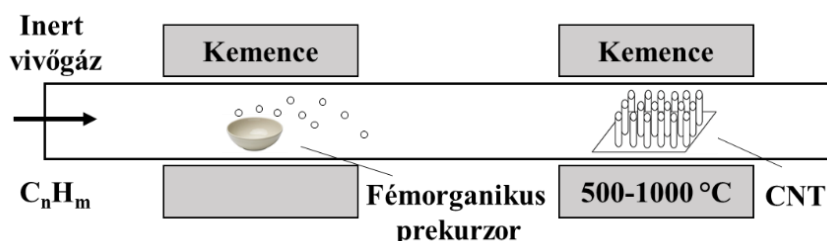
Lézerabláció: A lézerablációs technika során egy grafitömböt és kis mennyiségű fém (Ni, Co) egy nagy hőmérsékleten (1200 °C) tartott kvarckemencébe helyeznek. A grafit mintát ezt követően lézerimpulzusok segítségével szublimáltatják. A nagy hőmérsékleten kialakult szén nanocsöveket az inertgáz-áram a reaktor hideg vége felé hordozza, ahol kihűlve lerakódnak.^[39-41]

Katalitikus kémiai gőzfázisú leválasztás (CCVD): Napjainkban a szén nanocsövek szintézisét leggyakrabban a katalitikus kémiai gőzfázisú leválasztás segítségével végzik. A CCVD szintézis során egy nagy hőmérsékleten (550-750 °C) tartott kvarcreaktorba valamilyen hordozóra felvitt katalizátort (leggyakrabban Fe, Co, Ni) helyeznek. Ezt követően a szénforrást, amely ebben az esetben leggyakrabban etilén vagy acetilén gáz, egy inert gázzal együtt a reaktorba vezetik. A szénforrás a katalizátorok felületén elbomlik, ami szén nanocsövek kialakulásához vezet. A szintézis rendkívül érzékeny az egyes paraméterek változására. Ezen módszer megfelelő körülmények között alkalmas egyfalú és többfalú szén nanocsövek vagy akár rendezett szénnanocső-struktúrák szintézisére is.^[42,43]

1.3.3. Rendezett szénnanocső-struktúrák

A szén nanocsövek alkotta rendezett szerkezetek létrehozása hamar a figyelem középpontjába került a kutatások során. Az ilyen szerkezetek nagy elektromos vezetése, nagy és jól definiált felülete, valamint könnyebb kezelhetősége, integrálhatósága mind elősegítheti a szén nanocsövek mikroelektronikai alkalmazását.^[43,44]

Rendezett szénnanocső-struktúrákat könnyen kialakíthatunk pórusos templátok segítségével. Szén nanocsöveket valamilyen oldószerben diszpergálva, majd a szuszpenziót mikropórusos Al₂O₃ szűrőn átszűrve a nanocsövek a felületre merőlegesen rendeződnek. Megfelelő módszer segítségével áttűtetve azokat egy másik hordozóra rendezett, párhuzamos nanocsövekből álló „szénnanocső-erdőt” alakíthatunk ki.^[45]



11. ábra Rendezett szénnanocső-szerkezetek templátmentes CCVD szintézisének sematikus menete.

A rendezett szénnanocső-szerkezetek templátmentes szintézisét leggyakrabban a CCVD szintézis módosításával hajtják végre. Az ilyen szintézisek esetében szénforrásként gyakran alkalmaznak egyidejűleg valamilyen fémorganikus molekulát (pl. ferrocént), valamint egy egyéb, gáz halmazállapotú anyagot. A CCVD szintézisnél bemutatottaktól eltérően ezeket a szintéziseket gyakran kettős terű kemencékben hajtják végre (**11. ábra**). Az első, kisebb hőmérsékletű kemencetérben a fémorganikus prekursor elpárolog, amit a bevezetett gázkeverék a második, melegebb kemencetérbe hordoz. A prekuzormolekulák itt elbomlanak, a behelyezett, gyakran katalizátorral bevont hordozón (pl. Si lap) megindul a szén nanocsövek növekedése.^[46] A paraméterek finomhangolásával (hőmérséklet, prekursor, gázáram sebessége) lehetőség nyílik a többfalú szén nanocsövekből (MWCNTA) álló szerkezetek sűrűségének, illetve a csőátmérőjének szabályozására, sőt akár egyfalú szén nanocsövek alkotta struktúrák (SWCNTA) létrehozására is.^[47-50] Korábbi vizsgálatok azt is kimutatták, hogy nyomnyi mennyiségű víz gázáramba keverésével akár mm-es magasságú szerkezetek is kialakíthatók.^[51]

Az így előállított anyagokat, melyekben az egyes szén nanocsövek tömötten, egymással párhuzamosan rendeződnek el a dolgozatom során szénnanocső-szőnyegként (MWCNTA) említem.

1.4. Vezető polimerek termoelektromos tulajdonságai

A vezető polimerek számos előnyt élveznek a szervesetlen félvezetőkkel szemben: előállításuk jelentősen olcsóbb, megmunkálhatóságuk könnyű, akár oldatfázisban megvalósítható – szemben az általában rideg, sérülékeny szervesetlen anyagokkal –, hővezetésük kicsi, valamint redukált állapotukban nagy Seebeck-együtthatóval rendelkezhetnek.^[17,18]

Termoelektromos alkalmazásuknak azonban határt szab redukált állapotukban jellemzően kis elektromos vezetésük. Ennek áthidalására a szakirodalomban három általánosan elterjedt stratégiával találkozhatunk:

- Az oxidációs állapot változtatása
- A polimer szerkezetének szabályozása
- (Nano)kompozitok képzése

A vezető polimerek oxidációs állapotának változtatása a szervesetlen félvezetőknel bemutatott adalékoláshoz hasonló: a kialakuló szabad töltéshordozók számának növelésével (a polimer fokozatos oxidációjával) az elektromos vezetés nő, ez azonban a jósági tényező szempontjából kedvezőtlen változásokat, a Seebeck-együttható csökkenését és a hővezetés növekedését vonja maga után. Az ellentétes hatások eredőjeként a vezető polimerekre is jellemző egy optimális oxidációs állapot, melynél jósági tényezőjük maximumot mutat. Érdekes megjegyezni, hogy szemben a szervesetlen félvezetőkkel, az optimalizálás itt gyakran igen széles maximumhoz vezet, sőt, több esetben a legnagyobb elérhető oxidációs állapot esetében mérték a legnagyobb jósági tényezőt.^[52]

2. táblázat Néhány vezető polimer dimenziómentes termoelektromos jósági tényezője és az azt meghatározó paraméterek.

Vezető polimer	Ellenion	$\sigma / \text{S cm}^{-1}$	$S / \mu\text{V K}^{-1}$	$\kappa / \text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	$P / \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$	ZT	Ref.
PEDOT	Tozilát	0,001 - 200	50-800	0,33	340	0,25	[52]
Poliacetilén	I ⁻	50000	20	-	2000	-	[9]
PEDOT	PSS ⁻	900	72	0,24	466	0,42	[53]
PANI	Cl ⁻	6	9	0,28	0,06	0,00004	[54]
P3HT	PF ₆ ⁻	1	25	-	0,14	-	[55]
P3OT	redukált	-	1283	-	-	-	[56]
Polikarbazol származékok	Cl ⁻	160	34	-	19	-	[57]

A szakirodalomban számos polimer oxidációs állapottól függő termoelektromos tulajdonságát vizsgálták (**2. táblázat**).^[52-58] Ezek közül azonban ez idáig egyedül a poliacetilénre mért értékek tudták felvenni a versenyt a szervesetlen félvezetőkkel. Ugyanakkor a poliacetilén levegőn mutatott instabilitása miatt nem alkalmazható termoelektromos áramtermelési folyamatokban.^[9]

Az utóbbi évek intenzív kutatómunkája nyomán kimutatták, hogy az oxidációs állapot mellett a polimerek szerkezetének, morfológiájának, illetve a polimerizáció során jelen lévő ellenionoknak is nagy befolyása van a termoelektromos tulajdonságokra. A tozilát, illetve polisztirol-szulfonát ellenionokat tartalmazó poli(3,4-etiléndioxi-tiofén) (PEDOT) esetén kiemelkedő, 0,5-öt közelítő dimenziómentes jósági tényező érhető el, köszönhetően döntően a polimerek nagy elektromos vezetésének.^[52,53,59]

A legnagyobb Seebeck-együtthatókat azonban a vezető polimerek egy másik családja, a poli(3-alkiltiofén)ek (P3AT)k esetén mérték.^[60,61] A redukált állapotukban jellemző néhány mV K⁻¹-es Seebeck-együtthatójú polimerek elektromos vezetése azonban rendkívül kicsi, így ezen polimerek esetében kiemelkedő szerep jut az elektromos vezetés növelésére szolgáló (a következő fejezetekben tárgyalt) eljárásoknak, így a polimer (szupra)molekuláris szerkezetének szabályozásának, illetve a polimer alapú nanokompozitok előállításának.

1.4.1. Molekuláris és morfológiai tulajdonságok hatása

A félvezetők elektromos vezetését (σ) a töltéshordozók mennyisége mellett azok mozgékonyága, mobilitása határozza meg:

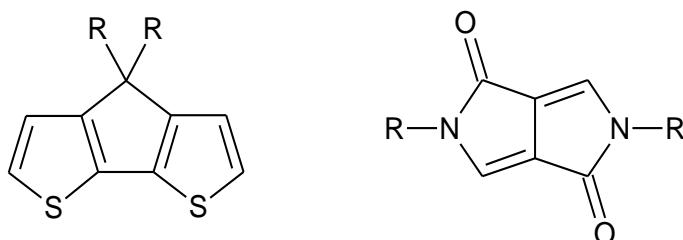
$$\sigma = e(n\mu_e + p\mu_h) \quad (6)$$

ahol n és p az elektron illetve lyuk koncentráció, míg μ_e és μ_h az adott töltéshordozók mobilitásai.^[62]

Ahogy az egyenletből látható, a töltéshordozók mobilitásának növelésével a vezetés növekedését érhetjük el, a töltéshordozók számának növelése, így a Seebeck-együttható hátrányos befolyásolása nélkül. A vezető polimereknél tárgyaltak szerint a vezetés a töltéshordozók lánc menti elmozdulásával, illetve az egyes hibahelyeknél a töltéshordozók láncok közötti átugrásával valósul meg. Ez alapján belátható, hogy a töltéshordozó nagy mobilitásához (i) minél kevesebb hibahelyet tartalmazó (ii) kiterjedtebb konjugációjú, planáris szerkezetű (iii) minél rendezettebb, tömörebb szerkezetű polimert – melyben az egyedi polimer láncok megfelelően közel kerülnek egymáshoz – kell előállítanunk. A továbbiakban néhány erre irányuló, a szakirodalomban elterjedten alkalmazott eljárást mutatok be a teljesség igénye nélkül.

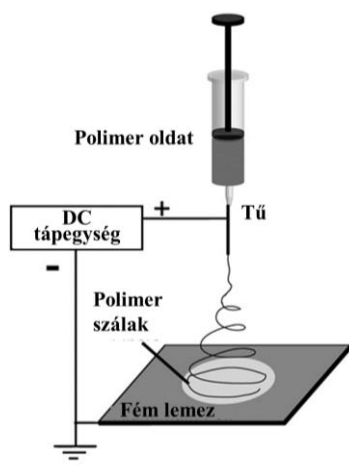
A monomer szerkezetének hatása: Míg az elsők között felfedezett, egyszerű monomerekből felépülő polimerek esetében a töltéshordozók mobilitása tipikusan kisebb, mint 10⁻² cm² V⁻¹s⁻¹, addig a poli(3-hexiltiofén) (P3HT) esetében ez az érték körülbelül egy nagyságrenddel nagyobbak adódott, döntően az oldalláncok rendeződése okozta, viszonylag merev szerkezetnek, valamint a nagy regioregularitásnak köszönhetően.^[63,64] Ez a felfedezés a kutatások egy új irányvonalát, a monomerek tudatos tervezését indította el.^[65] Az ezt követően

tervezett monomerek – az alkiloldalláncokon túl – gyakran tartalmaznak kondenzált aromás gyűrűket, ami a belőlük képzett polimer merev, sík szerkezetéhez, így nagy konjugációs lánc-hosszhoz és töltéshordozó-mobilitáshoz vezet. Ily módon például ciklopentaditiofén vagy diketo-pirrolo-pirrol egységeket (**12. ábra**) tartalmazó monomerekből kiindulva a P3HT-re jellemző nagy töltéshordozó mobilitást is nagyságrendekkel meghaladó értékeket sikerült elérni.^[66,67]



12. ábra A ciklopentaditiofén és a diketo-pirrolo-pirrol egységek szerkezete.

Electrospinning technika: Az electrospinning technika (melyet magyarra fordítva talán elektromos szálképzésnek vagy elektromos szálszövésnek nevezhetnénk) segítségével polimer oldatokból készíthetünk szálakat. A módszer lényege, hogy a polimeroldatot egy fecskendőből nagyon lassan kinyomva, majd a tű és egy adott távolságban lévő fémlap közötti egyenfeszültség alkalmazásával az oldószercseppek elektromosan töltötté válnak. Megfelelően nagy feszültség esetén az oldatból egy folyamatos sugár jön létre (**13. ábra**). Kellően illékony oldószerral dolgozva az a „repülés” során elpárolog, a fémlemezre polimer szálak rakódnak le, melyek elektromos vezetése meghaladja a tömbi polimerét.^[68,69]

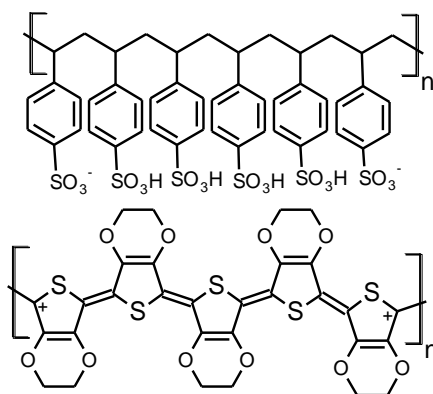


13. ábra Az electrospinning technika sematikus vázlata.^[70]

Határfelületi polimerizáció: Két nem elegyedő oldószerben külön-külön feloldva az oxidálószer és a monomert, majd az oldatokat egymásra rétegezve a határfelületen lejátszódó polimerizáció rendkívül szabályos szerkezetű polimert eredményez. Ily módon sikeresen állítottak már elő kristályos, túszerű polianilin (PANI) és PEDOT polimereket, melyek kiemelkedő elektromos tulajdonságokkal bírtak.^[71-74] Hasonlóképpen, egy másik határfelületen lejátszatva a polimerizációt szintén kristályos szerkezetű polimerek előállítására nyílik lehetőség: a monomer gőzfázisba juttatásával, majd a szilárd állapotban levő oxidálószerre vezetésével kialakított polimerek rendkívül szabályos szerkezetet mutattak. Az így készített PEDOT elektromos vezetése meghaladja a 8000 S cm^{-1} -t, ami mintegy két nagyságrend növekedést jelent a hagyományos úton készített polimerhez képest.^[75,76]

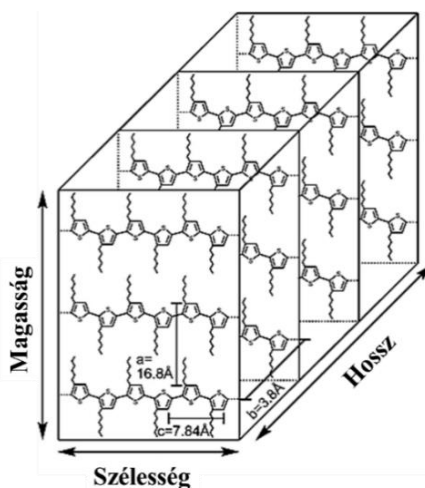
Szintézis templát jelenlétében: Egy másik lehetséges út rendezett szerkezetű polimerek előállítására a polimerek szintézise valamilyen vázként szolgáló, templát (akár szervesetlen váz, akár makromolekula) jelenlétében. PEDOT-ot poli(4-sztirol-szulfonát) (PSS) polianion jelenlétében vizes közegben szintetizálva stabil, PEDOT/PSS oldathoz jutunk (**14. ábra**). Az ebből az oldatból készített polimer rétegekben a PEDOT-ban gazdag régiókat egy PSS-burok veszi körül (mag-héj szerkezet), limitálva ezzel a rétegek vezetését.^[77,78] Későbbi vizsgálatok kimutatták, hogy a PEDOT/PSS rétegek utólagos kezelése valamilyen poláris oldószerrel vagy erős savval jelentős javulást okoz a polimer vezetésében, amit a PSS szelektív kioldódásának tudhatunk be.^[79-83] Az így kialakított rétegek vezetése szintén az 1000 S cm^{-1} -es tartományba esik.

Érdemes megemlíteni, hogy templátként akár egy nanopórusos anyag, pl. Al_2O_3 is szolgálhat. A polimer oldatát a templátba juttatva, vagy a polimert azon belül, *in situ* kialakítva szintén rendezett szerkezeteket hozhatunk létre.^[84] Ebben az esetben azonban a molekuláris rendeződésből fakadó vezetésnövekedéssel nem vagy kevéssé számolhatunk.



14. ábra. A PEDOT/PSS szerkezete.

Spontán önszerveződés: A legkézenfekvőbb módszer az egyes polimerek spontán önrendeződő hajlamának kiaknázása. A poli(3-alkiltiofén)ek vizsgálata során kiderült, hogy az alkiloldalláncok nem csupán a politiofén oldhatóságát növelik meg, hanem elősegítik a rendezett, kristályos szerkezetek kialakulását is. Ennek oka, hogy a gyűrűk átlapolásával kialakuló π - π kölcsönhatás mellett az alkiloldalláncok között is vonzó kölcsönhatások lépnek fel. Az oldalláncok cipzárszerű összekapcsolódása és az egyes polimerláncok aromás rendszerének kölcsönhatása nanoszálak kialakulásához vezet (**15. ábra**).



15. ábra. A poli(3-alkiltiofén)ek esetén kialakuló rendezett szerkezet sematikus vázlata.^[85]

Ezt a jelenséget olyan oldószerek esetében is megfigyelték, melyek jól oldják a polimert, azonban sokkal kifejezettebb rossz oldószer vagy oldószerkelet használatakor. A polimert ekkor nagy hőmérsékleten (pl. 80 °C) feloldva, majd a meleg oldatot lehűtve polimer

nanoszálak alakulnak ki. A kialakuló szálak hossza, átmérője és kristályossági foka a vizsgálatok alapján nagyban függ az alkalmazott oldószer-elegetől, illetve annak összetételétől.^[86-91] A legjobb eredményeket anizol/kloroform elegy alkalmazásával érték el: ekkor néhány tíz nanométeres átmérőjű, több mikrométer hosszú szálak képződését tapasztalták, függetlenül az alkiloldallánc hosszától.^[92]

1.4.2. Vezető polimer alapú kompozitok

A kompozit kifejezésen két vagy több komponensből álló összetett anyagot értünk. A kialakuló új szerkezetben ezek elkülöníthetők, a kompozit nem egy ezek reakciója révén létrejövő új vegyület, hanem tulajdonképpen egy szilárd keverék. A vezető polimereket valamilyen egyéb anyaggal kombinálva olyan kompozit anyaghoz jutunk, melyben az egyes komponensek tulajdonságai összegződ(het)nek. Ilyen módon az előzőekben vázolt termoelektromos tulajdonságokat meghatározó paraméterek közötti szigorú kapcsolat valamelyest feloldható, így jobb termoelektromos anyagokat állíthatunk elő.^[93,94]

3. táblázat Néhány vezetőpolimer-kompozit termoelektromos tulajdonsága és az azt meghatározó paraméterek.

Vezető polimer	Beépített anyag	$\sigma / \text{S cm}^{-1}$	$S / \mu\text{V K}^{-1}$	$\kappa / \text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	$P / \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$	ZT	Ref.
PEDOT	Bi_2Te_3	60	148	-	131	-	[95]
P3HT	Bi_2Te_3	17	85		13,6		[96]
PEDOT	Bi_2S_3	0,002	-1700	-	2,5	-	[97]
PEDOT	PbTe	0,0022	3200	-	1,44	-	[98]
PEDOT	Te	19,3	163	0,22-0,30	70,9	0,1	[99]
PEDOT	Au	241	22	0,22	11,68	0,0163	[100]
Polipirrol	MoS_2	0,8	82	-	0,54	-	[101]

Számos próbálkozás történt nagy jósági tényezőjű, de tömbi formában rendkívül költségesen előállítható anyagok, így például Bi_2Te_3 , Bi_2S_3 , PbTe vezető polimer mátrixába való beépítésére.^[95-98] A szervesetlen félvezetőkkel szemben az ilyen kompozitok nagy előnyét jelenti azok könnyű megmunkálhatósága, olcsóbb előállíthatósága, kis tömege. Az ilyen módon kialakított kompozitokkal foglalkozó eddigi munkák tapasztalatait összegezve (**3. táblázat**) el-

mondható, hogy a vezető polimerek jósági tényezője ugyan javul a beépített nanorészecskék hatására, azonban nem éri el a szervesetlen félvezetőkre jellemző értékeket.

Mivel a vezető polimerek termoelektromos alkalmazásának leginkább azok rossz elektromos vezetése szab gátat, így gyakran valamilyen jól vezető anyag, például (fél)fém nanorészecskék polimermátrixba történő beépítésével javítják azok termoelektromos tulajdonságait.^[56,100,102] Tellúr nanorészecskéket PEDOT-mátrixba építve a termoelektromos tulajdonságok nagymértékű javulását tapasztalták – optimális összetétel esetén $ZT=0,1$ dimenziómentes jósági tényezőjű anyagot tudtak előállítani^[99]

Egy másik elterjedten alkalmazott lehetőség valamilyen jól vezető, olcsón előállítható szénmódosulat vezető polimer mátrixába történő beépítése, mely lehetőséget a következő fejezetben mutatom be.

1.4.3. Szén nanocső/vezetőpolimer-kompozitok

Köszönhetően a különféle szénmódosulatok (szén nanocsövek, fullerének, grafén) számos előnyös tulajdonságának, mint például kiemelkedő elektromos vezetőségük, nagy fajlagos felületük, jó kompozitképző sajátságuk és olcsó előállíthatóságuk, vezető polimerekkel való kombinálásuk hamar a tudományos érdeklődés középpontjába került.

A szakirodalomban számos különféle kompozitszintézis-módszerrel találkozhatunk.^[103,104] A legegyszerűbbek ezek közül a már kész komponensek valamilyen úton történő összekeverésén alapszanak. A komponensek fizikai összekeverésével készült kompozitok azonban inhomogének, bennük a komponensek közötti határfelület kicsi. Ezt a problémát valamelyest kiküszöbölhetjük amennyiben nem szilárd anyagokat, hanem azok oldatait (diszperzióit) elegyítjük.

A szintézismódszerek másik nagy családját az olyan technikák alkotják, melyekben valamelyik (vagy mindegyik) komponens a reakció során, *in situ* jön létre. A szén nanocsöveket a monomert tartalmazó oldatban diszpergálva, majd a polimerizációt valamilyen oxidálószerrel vagy elektrokémiai úton lejátszva nagy mennyiségű szén nanocsövet „csapdázhatunk be” a kialakuló polimerbe. A különféle szén nanocsövek vagy éppen a grafén elektroaktivitását kihasználva lehetőség nyílik továbbá arra is, hogy azokat elektródként alkalmazva a polimer

elektrokémiai szintézisét magán a szén komponensen játszassuk le, tetszőlegesen szabályozva a polimerréteg vastagságát.^[105,106]

4. táblázat Néhány vezető polimer és különböző szénmódosulatok alkotta kompozit termoelektromos tulajdonságai.

Vezető polimer	Szénfajta	$\sigma / \text{S cm}^{-1}$	$S / \mu\text{V K}^{-1}$	$\kappa / \text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	$P / \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$	ZT	Ref.
PEDOT/PSS	Grafén	32	59	0,14	11,09	0,021	[107]
PEDOT/PSS	SWCNT	400	27	0,4	26	0,02	[108]
PEDOT/PSS	SWCNT	4000	20	0,4-0,7	140	0,06	[109]
P3HT	MWCNT	0,11	11,3	-	0,0014	-	[110]
P3HT	Grafén	1,2	35	-	0,16	-	[111]
P3HT	SWCNT	1000	29	0,5	96	0,015	[60]
PANI	MWCNT	60	28	0,4-0,5	5	0,003	[112]
PANI	SWCNT	125	40	1,5	20	0,004	[113]
PANI	MWCNT	17	10	-	0,18	-	[114]
PANI	Grafén	59	33	13	6	0,0001	[115]

Számos munka során vizsgálták egyfalú vagy többfalú szén nanocsöveket vagy grafént a vezetőpolimer-mátrixban véletlenszerűen elosztatva tartalmazó kompozitok termoelektromos tulajdonságait.^[60,107-115] A vezető polimerek és különböző szénmódosulatok alkotta kompozitokra közölt eredmények közül néhány jellemző értéket a **4. táblázatban** mutatok be. A szakirodalmi eredmények alapján elmondható, hogy ezekben a kompozitokban a vezető polimer ugyan nagy hatással van a hővezetésre, jelentősen csökkenti azt, a Seebeck-együttható egyik esetben sem vesz fel nagy értéket annak ellenére, hogy a polimerek redukált állapotban vannak. A termoelektromos teljesítményt így minden esetben döntően a kompozitok elektromos vezetése határozza meg. A három különböző polimer azonos szénmódosulattal képzett kompozitjait összehasonlítva jól látszik, hogy az azonos szénfajták a vezető polimer minőségétől függetlenül nagyon hasonló jósági tényezőt eredményeznek. Ezek alapján feltételezhető, hogy az ilyen jellegű, rendezetlen szerkezetű vezető polimer/szén kompozitokban a vezető polimer hozzájárulása elenyésző, azok termoelektromos teljesítményét az adott szénkomponens elektromos vezetése határozza meg.

1.4.4. Rendezett szerkezetű szén nanocső/vezetőpolimer-kompozitok

A rendezett szénnanocső-szönyegek (SWCNTA, MWCNTA) vezető polimerekkel való kombinálásával létrejövő kompozit anyagok szerkezetükből fakadóan számos előnnyel rendelkeznek a szén nanocsövek polimer mátrixban való diszpergálásával létrehozott kompozitokkal szemben. Nagy elektroaktív felületüket, nagy elektromos vezetésüket és jól szabályozható összetételüket eddig döntően analitikai, szenzorikai területen, illetve szuperkondenzátorként való alkalmazásokban használták ki.^[116-124]

A szénnanocső-szönyegek szintézisének alkalmazott nagy hőmérséklet a polimerek hőérzékenysége miatt nem teszi lehetővé a kompozit komponenseinek egyszerre történő kialakítását. Az ilyen kompozitok szintézisét emiatt rendszerint két lépésben valósítják meg: 1. szénnanocső-szönyeg szintézise (+kémiai/fizikai előkezelése, módosítása) 2. a vezető polimer bejuttatása a szén nanocsövek közé. Utóbbit legkönnyebben a vezető polimer kémiai szintézisét követően, annak megfelelő oldószerben történő feloldásával, majd az így kapott oldat szénnanocső-szönyegbe történő beszűrésével érhetjük el. Annak ellenére, hogy a pórusok eltömődése miatt ezzel a módszerrel viszonylag kis mennyiségű polimer bejuttatását lehet csak megvalósítani, a kialakuló, inhomogén összetételű kompozitok így is figyelemre méltó teljesítményt nyújtanak például gázérzékelőkként.^[125]

A polimer szénnanocső-szönyegen belüli, *in situ* kialakítása jobb kitöltöttségű és szabályozott szerkezetű kompozitok kialakítását teszi lehetővé. A monomert a szén nanocsövek alkotta mátrixba juttatva, majd a korábbiakban ismertetett kémiai vagy elektrokémiai úton előállítva a polimert, az bevonatot képez a szén nanocsövek felületén. Az így előállított kompozitok a polimeroldat beszűrésével nyerteknél jelentősen jobb kitöltöttségűek, illetve homogénebbek. Az elektrokémiai szintézis esetén további előnyt jelent, hogy a fémlapon növesztett szénnanocső-szönyegek munkaelektrodként való alkalmazásával azokon minden további előkezelés nélkül, egy lépésben tudunk polimert leválasztani. Megfelelő körülmények között a kialakuló polimerréteg vastagsága egyenesen arányos a polimerizációs töltéssel, így a kompozitok összetétele jól szabályozható.^[126]

A termoelektromos teljesítmény szempontjából meghatározó paraméterek egy részének, így az elektromos és hővezetésnek polimerbeépítés hatására történő változását több polimer esetén vizsgálták.^[127,128] Ezek alapján elmondható, hogy (i) a szénnanocső-szálak közötti

teret kitöltő polimer nem okoz jelentős csökkenést a mátrix szálirány menti vezetésében (ii) megfelelően nagy kitöltöttség esetén (néhány V/V% CNT) a polimer hővezetése érvényesül. A paraméterek termoelektromos alkalmazás szempontjából kedvező összegződése alapján megfelelő összetétel mellett tehát a termoelektromos tulajdonságok javulását várhatjuk, mind a szén nanocsőhöz, mind a polimerhez képest. Az ilyen szerkezetek Seebeck-együtthatóra gyakorolt hatását és termoelektromos jósági tényezőjét azonban ez idáig nem vizsgálták.

2. Célkitűzés

Kutatócsoportunkban az 1980-as évek vége óta folynak a vezető polimerekkel kapcsolatos kutatások. Míg ezek kezdetben a vezető polimerek redoxi átalakulásaival, annak mechanizmusával foglalkoztak, napjainkra előtérbe kerültek a vezetőpolimer-alapú kompozitok előállítását és alkalmazását célzó kutatások. Doktori munkám során egy lehetséges alkalmazásként a vezető polimerek termoelektromos tulajdonságainak vizsgálatába kapcsolódtam be.

Munkám során két alapvetően eltérő stratégiát dolgoztunk ki egy a vezető polimerek termoelektromos alkalmazása során felmerülő általános probléma, azok kis elektromos vezetőségének kiküszöbölésére. Mindkét esetben olyan szerkezetek kialakítását tűztük ki célul, melyek a polimerek hővezetésének és Seebeck-együtthatójának jelentős befolyásolása nélkül növelik annak elektromos vezetését. A vizsgálatokhoz modell rendszerként a szakirodalomban jól ismert, semleges állapotban kiemelkedően nagy Seebeck-együtthatójú polimereket, különböző alkiloldallánc-hosszúságú poli(3-alkiltiofén)eket alkalmaztunk. Ezek alapján munkám során célul tűztük ki:

- A P3HT önszerveződő hajlamát kihasználva abból nagy rendezettségű nanoszálak készítését és az így kialakított szerkezet termoelektromos tulajdonságokra gyakorolt hatásának vizsgálatát (összehasonlítva a kezeletlen, tömbfázisú P3HT-vel).
- A nanoszálas szerkezetű P3HT termoelektromos tulajdonságainak vizsgálatát az oxidációs állapotának függvényében, különböző oxidálószer alkalmazásával.
- A nanoszálas szerkezetű P3HT-re kapott eredményekre támaszkodva vizsgálataink kiterjesztését más, eltérő oldallánc-hosszúságú poli(3-alkiltiofén)-ekre, így vizsgálva a molekuláris tulajdonságok hatását.
- A P3HT beépítését makroszkopikus méretű, nagy rendezettséget mutató szénnanocső-szőnyegekbe, így módon olyan kompozitok kialakítását, melyben a redukált polimerre jellemző nagy Seebeck-együttható és a vázként használt szénnanocső-szőnyeg jó elektromos vezetésével ötvöződik. Vizsgálni kívántuk továbbá a beépített polimer töltéstárolási tulajdonságokra gyakorolt hatását.

3. Felhasznált anyagok és módszerek

3.1. A munka során felhasznált vegyszerek

A P3AT vékonyrétegek szintéziséhez

- 3-metiltiofén monomer (C_5H_6S ; $M_r=98,17$; Sigma-Aldrich)
- 3-butiltiofén monomer ($C_8H_{12}S$; $M_r=140,3$; Sigma-Aldrich)
- 3-hexiltiofén monomer ($C_{10}H_{16}S$; $M_r=168,3$; Sigma-Aldrich)
- 3-oktiltiofén monomer ($C_{12}H_{20}S$; $M_r=195,4$; Sigma-Aldrich)
- 3-dodeciltiofén monomer ($C_{16}H_{28}S$; $M_r=252,5$; Sigma-Aldrich)
- Vízmentes vas(III)-klorid ($FeCl_3$; $M_r=162,2$; VWR International)
- Vízmentes ezüst-perklorát ($AgClO_4$; $M_r=207,3$; VWR International)
- Kloroform ($CHCl_3$; $M_r=119,4$; VWR International)
- Anizol (C_7H_8O ; $M_r=108,1$; Fluka)
- Nitrobenzol ($C_6H_5NO_2$; $M_r=123,1$; VWR International)
- Tetrahydrofurán (C_4H_8O ; $M_r=72,11$; VWR International)
- Abszolút etanol (C_2H_6O ; $M_r=46,07$; VWR International)

A felhasznált vegyszerek mindegyike analitikai tisztaságú volt. A felhasznált oldószerek (nitrobenzol, kloroform, anizol) víztartalmát 3A zeolit molekulaszita segítségével 50 ppm alatt tartottuk, amit coulombmetriás Karl-Fischer titrálással, Metrohm 684 KF Coulometer készülék segítségével ellenőriztünk.

A MWCNTA/vezetőpolimer-kompozitok szintéziséhez

- 3,4-etiléndioxítiofén monomer ($C_6H_6O_2S$; $M_r=142,18$, Bayer AG)
- 3-hexil-tiofén monomer ($C_{10}H_{16}S$; $M_r=168,3$; Sigma-Aldrich)
- Nátrium-poli(4-sztirol-szulfonát) oldat ($(C_8H_7NaO_3S)_n$; $M_w=70000$; 30 w%; Sigma-Aldrich)
- Lítium-perklorát-trihidrát ($LiClO_4 \times 3H_2O$; $M_r=160,44$; Sigma-Aldrich)

- Tetrabutyl-ammonium-perklorát ((C₄H₉)₄N(ClO₄); M_r= 341,92; Fluka AG)
- Acetonitril (CH₃CN; M_r=41,05; Carlo Elba Reagents)
- Anilin monomer (C₆H₅NH₂; M_r=93,13, Reanal)
- Kénsav 95 % (H₂SO₄; M_r=98,08, VWR International)

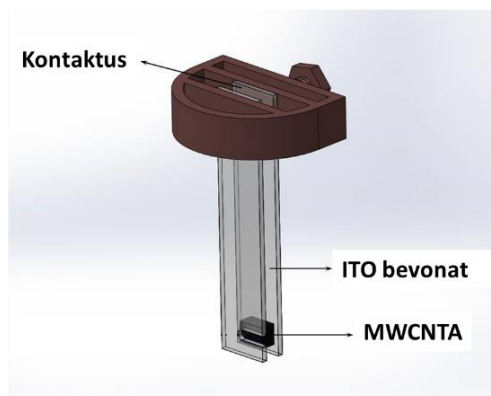
A felhasznált vegyszerek mindegyike analitikai tisztaságú volt. A vizes oldatokat Merck Millipore Direct Q3 víztisztító berendezésben tisztított, 18.2 MΩ cm fajlagos ellenállású ioncserélt vízzel készítettük. Az anilin monomert a felhasználást megelőzően vákuumdesztilláció segítségével tisztítottuk. Az acetonitril víztartalmát 3A zeolit molekulászi-
ta segítségével 50 ppm alatt tartottuk, amit coulombmetriás Karl-Fischer titrálással egy Metrohm 684 KF Coulometer készülék segítségével ellenőriztük.

A munka során használt, 1-2 mm közötti magasságú szénnanocső-szőnyegeket Forró László csoportjában, az École Polytechnique Fédérale de Lausanne intézetben (Svájc, Lausanne) Fejes Dóra állította elő. A szintézis CVD módszerrel 750 °C-on, Al₂O₃/Fe-Co katalizátor bevonatú szilícium lapon történt, etilén szénforrás és argon vivőgáz alkalmazásával. A szintézisnél használt négyzet alakú szilíciumra leválva a szénnanocső-szőnyegek is négyzetes alap-területűek voltak, jellemzően, 3-5 mm-es oldalhosszúsággal.^[48]

3.2. Mérési módszerek és eljárások

3.2.1. Elektrokémiai vizsgálati módszerek

Az elektrokémiai méréseket klasszikus, 3 elektródos elrendezésben, nyitott edényben, levegőn végeztük, Metrohm PGSTAT302 típusú készülékkel. A vizes közegű mérések során Ag/AgCl/3M NaCl (E=200 mV vs. SHE) referenciaelektrodot, a szerves közegű méréseknél AgCl bevonatú Ag-szál kvázi-referenciaelektrodot (E=-420 mV vs. ferrocén Fe³⁺/Fe²⁺ átmene-
te), míg ellenelektrodként minden esetben egy Pt lapot használtunk.



16. ábra A szénnanocső-szőnyegek elektrokémiai vizsgálata és a MWCNTA/vezetőpolimer-kompozitok szintézise során alkalmazott elrendezés.

A szénnanocső-szőnyegek elektrokémiai vizsgálatát és a MWCNTA/vezetőpolimer-kompozitok szintézisét a **16. ábrán** bemutatott elrendezésben végeztük. A MWCNTA rétegeket mechanikai úton, egy penge segítségével választottuk le a szintézisnél alkalmazott szilíciumlapokról. Ezt követően két elektromosan vezető indium–ón-oxid (ITO) réteggel bevont üveglap közé helyeztük azokat úgy, hogy a szálirányuk az üveg felületére merőleges legyen.

A szintézis és az elektrokémiai jellemzés során alkalmazott technikák:

Potenciosztatikus elektropolimerizáció

A munkaelektródra állandó (a referencia elektródhoz képest) potenciált kapcsolunk, és az átfolyó áramot regisztráljuk. Az állandó áramsűrűség alkalmazásával végzett elektropolimerizációval szemben így elkerülhetjük, hogy olyan nem kívánt folyamatok (pl. vízbontás, irreverzibilis oxidáció) induljanak el, amelyek rontják az áramkihasználást, illetve a leváló vezető polimer tulajdonságait.

Potenciodynamikus elektropolimerizáció

Az eljárás során a munkaelektród potenciálját két határérték között időben állandó sebességgel (pásztázási vagy ciklizálási sebesség) oda-vissza változtatjuk a monomert (és vezetősót) tartalmazó oldatban, és közben mérjük az áramerősséget. A potenciált az anódos végpont felé közelítve megindul a monomer oxidációja, a vezető polimer leválik a munka-

elektródra, míg a redukciós végpont felé haladva a levált polimer redukálódik. Több ilyen ciklust egymás után lefuttatva növelhető a polimer réteg tömege, vastagsága.

Ciklikus voltammetria

A ciklikus voltammetria a potenciodynamikus elektrokémiai módszerek családjába tartozó vizsgálati módszer. Megvalósítása a potenciodynamikus polimerizációnál leírtakkal azonos módon, de monomert nem tartalmazó oldatban történik. A rögzített áram-potenciál görbéken megjelenő oxidációs és redukciós csúcsok helye, száma, az azokhoz tartozó csúcsáramok és az előbbiek változása a pásztázási sebességgel mind-mind információt hordoznak a munkaelektóról, esetünkben a vezetőpolimer-rétegről.

Galvanosztatikuss feltöltés-kisütés

Az elektrodok töltéstárolási sajátságainak jellemzésére szolgáló módszer során a munkaelektrodot állandó áramsűrűség alkalmazásával polarizáljuk (feltöltés), míg potenciálja el nem ér egy a programban előre rögzített anódos végpontot. Ezt követően azonos nagyságú, de ellentétes polaritású áramot alkalmazunk (kisütés), míg az elektrod potenciálja el nem éri a katódos végpontot. Az elektrodok kapacitását a félciklusok során áthaladt töltésekből számíthatjuk. Több ciklus egymást követő lefuttatásával információt kaphatunk a stabilitásáról, míg az áramsűrűség változtatásával a feltöltési-kisütési folyamatok sebességét jellemezhetjük.

3.2.2. Spektroszkópiai módszerek

UV-látható spektroszkópia

A vezető polimerek konjugált elektronszerkezete látható fény segítségével is gerjeszthető, így annak változása ultraibolya-látható (UV-Vis) spektroszkópia segítségével vizsgálható. Amíg a monomerek elnyelése döntően az UV tartományba esik, addig az összekapcsolódó egységek számával, a konjugációs hossz növekedésével az abszorpciós maximum egyre inkább a látható tartomány felé tolódik el, lehetővé téve a polimer rétegek kiépülésének időbeli vizsgálatát. Az UV-látható spektroszkópia segítségével információt kaphatunk továbbá a polimer oxidációs állapotáról. Az oxidáció hatására a redukált állapotra jellemző, nagyobb ener-

giájú elnyelés fokozatosan tűnik el, amit az oxidált formá(k)ra jellemző, kisebb energiájú elnyelés(ek) megjelenése követ.^[129]

Az UV-látható spektroszkópiai vizsgálatokat egy Agilent 8453 típusú diódasoros spektrofotométer segítségével végeztük, transzmissziós elrendezésben. A spektrumokat minden esetben $\lambda=190\text{-}1100\text{ nm}$ között rögzítettük.

Infravörös spektroszkópia (FT-IR)

Az infravörös fény energiája ($\nu = 14000\text{ cm}^{-1} - 20\text{ cm}^{-1}$) a molekuláris rezgések és forgások gerjesztésének tartományába esik. Széles spektrumú infravörös fényt a mintára bocsátva, az bizonyos komponenseinek egy részét elnyeli. Az $500\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ hullámszámtartományban elnyelt fénykomponensek mintegy ujjlenyomatként szolgálva teszik lehetővé az anyagok azonosítását, míg a nagyobb energiájú elnyelések alapján egyes funkciós csoport meglétét (vagy éppen hiányát) igazolhatjuk. Vezető polimerek esetén az oxidációs állapot változásának követése is lehetővé válik: az oxidált, vezető forma kialakulásával fokozatosan szűnik meg a spektrumok karakteres jellege, illetve jelenik meg a nagyobb energiájú nem karakterisztikus elnyelés.^[56,130]

Infravörös spektroszkópiás méréseinket egy gyengített teljes reflexiós (ATR) (Harrick Meridian® SplitPea Single Reflection Diamond ATR) feltétellel ellátott Bio-Rad Digilab Division FTS-65A/896 FT-IR spektrométer segítségével végeztük, $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ között, 4 cm^{-1} felbontással. A bemutatott spektrumok 256 interferogram átlagolásával készültek.

Raman spektroszkópia

Az infravörös spektroszkópiához hasonlóan a Raman spektroszkópia is a molekuláris rezgések, forgások tanulmányozására szolgáló technika. A mintára nagy energiájú, nem rezonáns, monokromatikus sugárzást fókuszálva a beeső fotonok egy kis része rugalmatlan szóródást szenved. Ennek következtében a fotonok energiája a rezgési szintek közötti energiakülönbséggel változik. Ezt a változást detektálva az infravörös spektrumokkal azonos energiaskálájú Raman spektrumokhoz jutunk.

Mivel számos rezgési átmenet vagy csak az FT-IR vagy csak a Raman spektrumokon jelenik meg (köszönhetően az eltérő kiválasztási szabályoknak), így a két módszer valamelyest egymás kiegészítőjeként alkalmazható.

A Raman spektrumok felvételéhez egy Thermo ScientificTM DXR Raman mikroszkópot használtunk, $\lambda=780$ nm-es (vörös) lézer fényforrással.

3.2.3. Röntgendiffrakció (XRD)

A rácsállandók nagyságrendjébe eső hullámhosszúságú röntgensugarak kristályos anyagok atomjain történő rugalmas szóródását és megfelelő beesési szögek esetén kialakuló diffrakcióját kihasználhatjuk azok szerkezetének felderítésére. A diffrakcióra levezetett Bragg-egyenlet alkalmazása lehetővé teszi az egyes kristálysíkok távolságának (d) meghatározását:

$$\frac{n\lambda}{2\sin\Theta} = d \quad n \in \mathbb{Z}^+ \quad (7)$$

ahol n a diffrakció rendje (pozitív egész szám), λ a röntgensugárzás hullámhossza, Θ pedig az a szög, amelynél a diffrakció megjelenik.

A kristályos anyagok vizsgálatára szolgáló röntgendiffrakció segítségével könnyen követhetjük a vezető polimerek rendezett, kristályos szerkezetéhez vezető átalakulásait: az általánosan jellemző széles, dombszerű diffrakció mellett a kristályossági fok növekedésével egyre nagyobb intenzitással jelennek meg az egymástól szabályos, állandó távolságra lévő, rendezett polimerláncok okozta éles diffrakciók.

A röntgendiffrakciós méréseket egy Cu $K_{\alpha 1}$ sugárforrással ($\lambda=0,1541$ nm) működő Rigaku Miniflex II típusú készülékkel végeztük.

3.2.4. Elektronmikroszkópos vizsgálatok

A különböző mikroszkópai technikák révén megfigyelhető legkisebb objektumok méretét az Abbe-elv értelmében döntően meghatározza a leképezéshez használt fény hullámhossza. Ezért a fénymikroszkópok korlátját jelentő néhány 100 nm-nél kisebb objektumok megfigyeléséhez valamilyen, a látható fénynél jelentősen kisebb hullámhosszú sugárzást kell alkalmaznunk. Az elektronmikroszkópai technikák során fényforrásként általában egy fűtött elektródból (katód) kilépő elektronokat használnak, melyeket nagy feszültség segítségével gyorsítanak, majd egy bonyolult lencserendszer segítségével fókuszálnak a mintára. A minta atomjai és az elektronok közötti kölcsönhatás igen sokféle lehet: rugalmatlan ütközés, külső/belső

elektron gerjesztése (majd Auger elektron kilépése), rugalmas ütközés, illetve ütközés nélküli áthaladás.

Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)

A transzmissziós elektronmikroszkópiai vizsgálatok során a mintát egy vékony hártýára viszik fel, majd helyezik az általában 100-200 kV feszültséggel gyorsított elektronnyaláb útjába. A TEM képalkotásban a mintán ütközés nélkül (bright-field képalkotás) áthaladó vagy azon rugalmasan szóródó (dark-field képalkotás) elektronok vesznek részt. Az objektum képét a minta alatt elhelyezett szcintillációs ernyő vagy CCD kamera segítségével jelenítik meg.

A TEM felvételeket egy FEI Tecnai G² 20 X-Twin típusú, 200 kV gyorsítófeszültséggel üzemelő készülékkel vettük fel. A mintákat minden esetben rézrácsra feszített szénhártýás griden vizsgáltuk.

Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

A SEM a képalkotáshoz a minta felületéről szóródó, leggyakrabban az elektronnyaláb által a külső héjakról kilökött szekunder elektronokat használja. A mérés során a készülék egy vékony elektronnyalábot alakít ki, aminek segítségével szisztematikusan végigpásztázza a minta felületét. Mivel ekkor az elektronoknak nem kell áthaladni sem a mintán, sem a TEM esetében használt hártýán, így a SEM mérések esetén kisebb, 10 kV körül gyorsító feszültséget alkalmaznak. A visszaszóródó szekunder elektronok révén nyert kép döntően a minta felületéről hordoz információt.

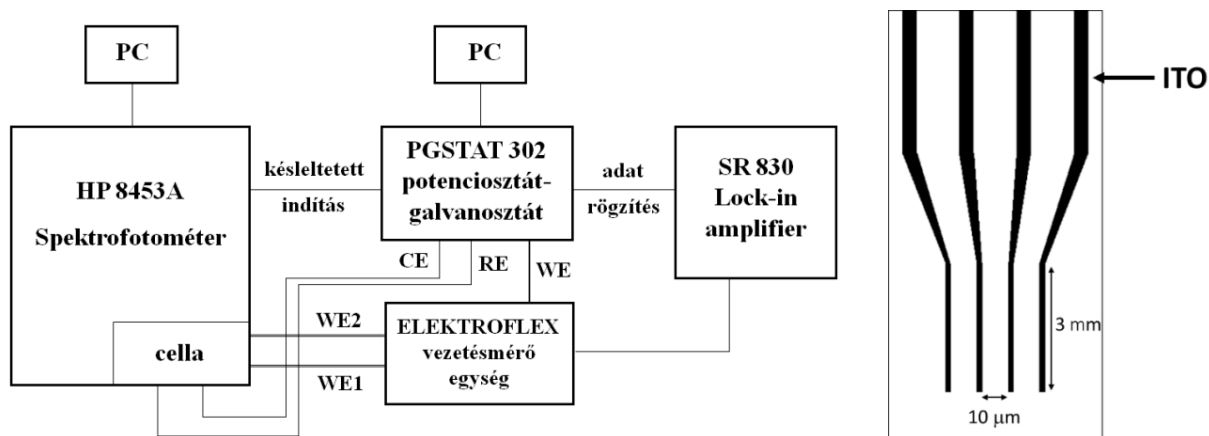
A SEM felvételeket egy Hitachi S-4700 típusú téremissziós pásztázó elektronmikroszkóppal, 10 kV gyorsítófeszültség alkalmazásával vettük fel. A minták elemi összetételét energiadisperzív röntgenspektroszkópia (EDX) segítségével vizsgáltuk. Az EDX méréseket a SEM készülékbe integrált Röntec EDX detektorral végeztük, szintén 10 kV gyorsítófeszültség mellett.

3.2.5. Egyidejű UV-látható spektroszkópiai és elektromosvezetés-mérés

A vezető polimerek redoxi átalakítása során egy időben, folyamatosan regisztrálva a spektrális változásokat és az elektromos vezetés változását, azonosíthatjuk a különböző oxidá-

ciós állapotok (monokation, dikation) utóbbihoz való hozzájárulását, valamint információt nyerhetünk a lejátszódó folyamatok sebességéről.

Az egyidejű elektromos vezetési és UV-látható spektroszkópiai méréseket a kutatócsoportunkban korábban kialakított elrendezésben végeztük (**17. ábra**).^[129,131] A polimerrétegek váltóáramú elektromos vezetését 130 Hz frekvenciájú, 10 mV amplitúdójú (RMS) gerjesztő jel segítségével határoztuk meg. A vizsgálatokhoz a polimer mintákat egy erre a célra kialakított, 4 db ITO elektróddal bevont üvegre vittük fel a polimer oldat felcseppentésével, majd beszárításával, így lehetővé téve az elektromos vezetés (két szomszédos ITO bevonatú rész között) és a spektrális változások egyidejű mérését.



17. ábra Az egyidejű UV-látható spektroszkópiai és vezetés mérés során alkalmazott készülékek kapcsolása és a mérések során használt 4 ITO bevonatú elektróddal ellátott üveg.^[132]

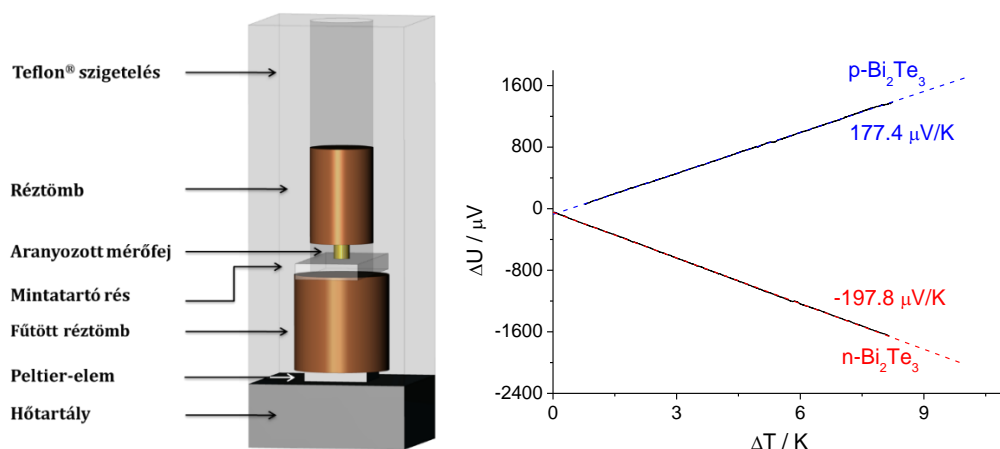
3.2.6. Termoelektromos tulajdonságok jellemzése

A termoelektromos tulajdonságok – így az elektromos vezetés és a Seebeck-együttható – meghatározására szolgáló elrendezéseket a Szegedi Tudományegyetem Zaj és Nemlinearitás kutatócsoportjának két munkatársa, Dr. Gingl Zoltán és Mellár János segítségével alakítottuk ki. A Seebeck-együttható, azaz a hőmérséklet-gradiens hatására létrejövő feszültségkülönbség értékeinek regisztrálásához egy FES24 típusú 4 csatornás adatgyűjtő készüléket használtunk, melyet az NI LabVIEW program segítségével vezéreltünk.^[133]

Tömbi anyagok Seebeck-együtthatójának meghatározása

A tömbi anyagok (így a MWCNTA-alapú kompozitok) Seebeck-együtthatójának meghatározását a kutatócsoportunkban kialakított elrendezésben végeztük (**18. ábra**) Az elrendezés egy alsó fix és egy felső, le-fel irányban mozgatható réztömbből áll. Ezek közé kerül a minta, melyre ráengedve a felső réztömböt kialakul az elektromos kontaktus. Ezt követően az alsó réztömböt egy Peltier-elem segítségével alulról melegítve alakítunk ki hőmérséklet-különbséget a mintán. A minél pontosabb mérés érdekében a minta alsó és felső hőmérsékletét a két réztömb mintával érintkező felületeibe ágyazott termisztorok segítségével mértük. A kialakuló feszültségkülönbséget a réztömböket elektródként alkalmazva határoztuk meg.

A minták Seebeck-együtthatóját ezt követően a rögzített feszültségkülönbség-hőmérséklet-különbség görbék meredekségéből határoztuk meg. Az elrendezés hitelesítését n- és p-típusú sztenderd Bi_2Te_3 minták segítségével végeztük el (**18. ábra**).

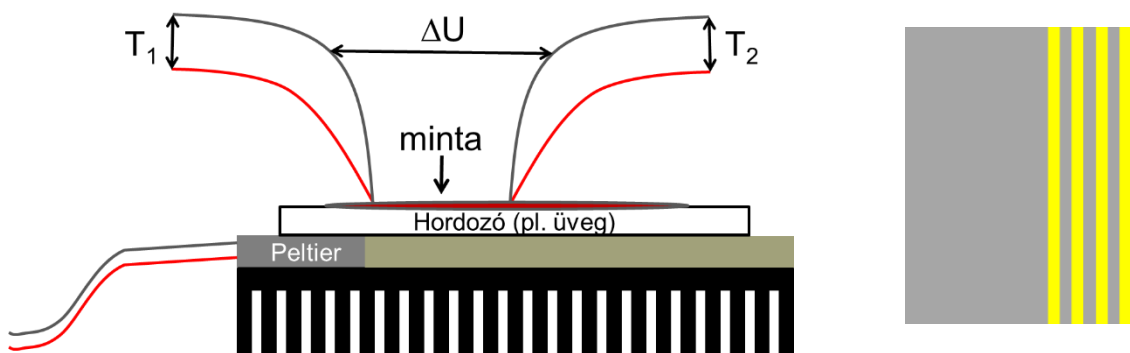


18. ábra A tömbi anyagok Seebeck-együtthatójának mérésére kialakított elrendezés sematikus vázlata és a sztenderd Bi_2Te_3 mintákra mért kalibrációs egyenesek.

A minták elektromos és hővezetését Forró László csoportjában, az École Polytechnique Fédérale de Lausanne intézetben (Svájc, Lausanne) Matus Péter határozta meg. Az elektromos vezetés mérését 4-pontos mérés alkalmazásával, a Montgomery elrendezésben valósította meg mind a nanocsövekkel párhuzamos, mind azokra merőleges irányban.^[134,135] A minták hővezetését ugyanitt Matus Péter és Andrea Pisoni határozta meg a laboratóriumukban korábban hitelesített kvázi-stacionárius eljárás alkalmazásával.^[136]

Vékonyrétegek termoelektromos jellemzése

A fentebb bemutatott elrendezés nem teszi lehetővé a polimer vékonyrétegek termoelektromos tulajdonságainak meghatározását, így erre a célra a **19. ábrán** bemutatott elrendezést alakítottuk ki.

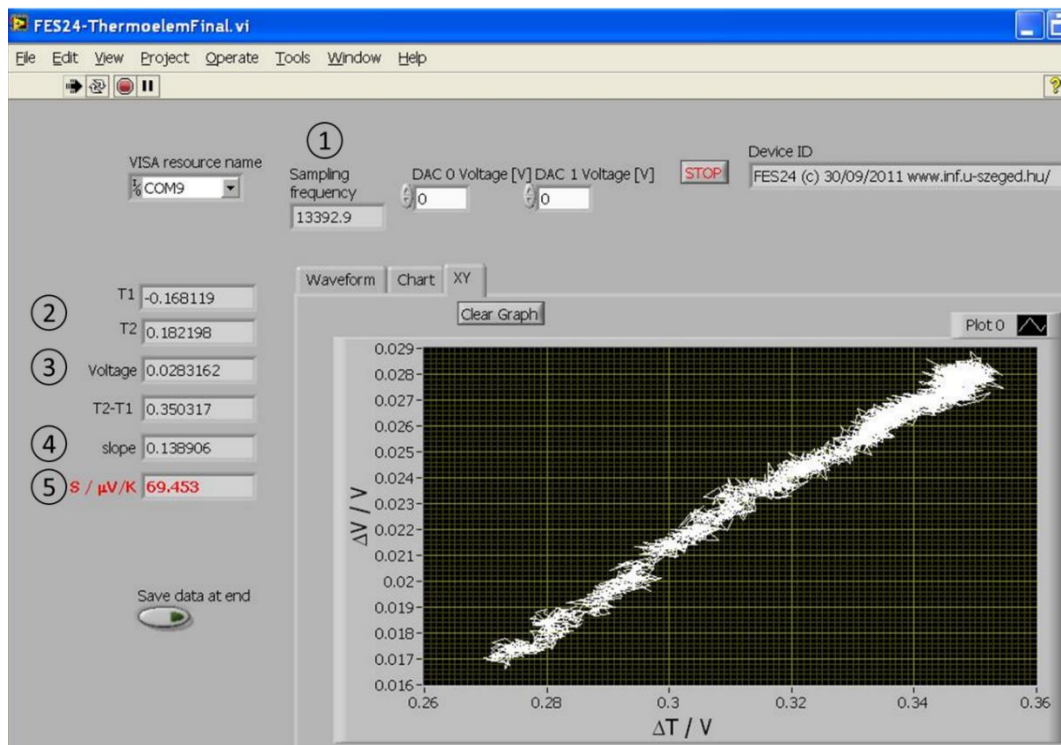


19. ábra A vékonyrétegek Seebeck-együtthatójának mérésére kialakított elrendezés és a polimer vékonyrétegek vizsgálatakor alkalmazott, 4 aranyozott elektródot tartalmazó műanyag lapok sematikus vázlata.

A Seebeck-együttható pontos meghatározásának alapfeltétele, hogy a minta ugyanazon két pontja között, egy időben mérjük a hőmérséklet-, és a kialakuló feszültségkülönbség értékeit.^[137] Ezt két J-típusú termoelem segítségével valósítottuk meg: a minta egyik oldalát alulról fűtve egy Peltier-elemmel hőmérséklet-különbséget hozunk létre, amit a két termoelem segítségével (közös hidegpontot alkalmazva) határoztunk meg, míg a kialakuló termofeszültséget a két termoelem egy-egy (azonos fémről készült!) szála között mértük. Mivel a hőmérséklet-különbséget a termoelemek segítségével a mért feszültségkülönbségek különbségéből határoztuk meg, így elkerülhető volt egy újabb független hidegpont használata, elegendő volt a termoelemek másik végét a műszerhez csatlakoztatva közös hőmérsékleten tartanunk.

A méréseket a LabView programcsomagban fejlesztett szoftver segítségével vezéreltük (**20. ábra**). Ahogy az ábrán látható, a készülék előre beállított gyakorisággal (frekvenciával) (1) felváltva méri a hőmérsékletekkel (2), illetve a kialakuló feszültségkülönbséggel (3) arányos feszültségértékeket. A program ezt követően a legkisebb négyzetek módszere alapján meghatározza a kvázi-folytonos ΔU - ΔT egyenes meredekségét (4), amiből – figyelembe véve a műszer előzetes kalibráció során megállapított érzékenységet, erősítését, a mérésnél használt fémcsál tulajdonságait, valamint a J-típusú termoelem érzékenységet ($51 \mu\text{V K}^{-1}$) – kiszámítja

a minta Seebeck-együtthatóját (5). Az elrendezés hitelességéről ebben az esetben is n- és p-típusú sztenderd Bi_2Te_3 minták segítségével győződünk meg.



20. ábra A mérések vezérlésére fejlesztett LabView program kezelőfelülete.

A polimer vékonyrétegek vizsgálatát a **19. ábrán** bemutatott, 4 db, egymástól 1 mm távolságra lévő, 1 mm széles, 2,5 cm hosszú arany csíkkal ellátott műanyag lapon valósítottuk meg. A polimerek szakirodalomból ismert sűrűsége alapján az oldatokból minden esetben akkora oldattérfogat felcseppentésével alakítottuk ki a polimerréteget, hogy annak vastagsága $\sim 1 \mu\text{m}$ legyen, amit keresztmetszeti SEM felvételek segítségével ellenőriztünk. A polimer vékonyrétegek elektromos vezetését a 4 arany csík között 4-pontos módszerrel határoztuk meg, egy Keithley 2400 típusú készülék alkalmazásával. A Seebeck-együttható mérését a vékonyréteg fennmaradó területén a fentebb bemutatott elrendezésben valósítottuk meg.

A dolgozatomban a vékonyrétegekre mért termoelektomos eredményeket adott oxidációs koncentráció mellett a könnyebb átláthatóság érdekében mindig egyedi mérések adatain mutatom be, de a végeredményt és annak szórását minden esetben legalább 3 párhuzamos mérés eredményéből számolom. Adott mérőssor esetén az egyedi pontokat a változások tendenciájának egyszerűbb követése érdekében egyenes vonallal összekötve mutatom be.

4. Eredmények és értékelésük

4.1. Nanoszálás szerkezetű poli(3-alkiltiofén)ek előállítása és jellemzése

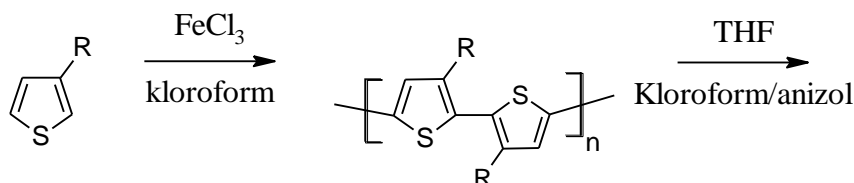
Szakirodalmi adatok alapján a különböző oldallánc hosszúságú poli(3-alkiltiofén)ek (P3ATk) termoelektromos teljesítményét döntően azok kis elektromos vezetése korlátozza.^[55] Ahogy azt az irodalmi összefoglalóban bemutattam, a vezető polimerek vezetési tulajdonságaira döntő befolyással van azok szupramolekuláris szerkezete, így ezen keresztül lehetőség nyílik a termoelektromos tulajdonságok javítására. Munkám során így célul tűztük ki a P3ATk önszerveződő hajlamát kihasználva azokból nagy molekuláris rendezettségű, 1 dimenziós nanoszálak készítését, és az így kialakított szerkezet termoelektromos tulajdonságokra gyakorolt hatásának vizsgálatát.

Szakirodalmi adatok alapján a poli(3-alkiltiofén) nanoszálak az alkiloldalláncok rendeződésével alakulnak ki.^[85] Így a P3AT-k esetében feltételezhetően az alkiloldalláncok hosszának (és ezáltal a polimerláncok közötti távolságnak), végső soron a molekuláris szerkezetnek is döntő befolyása van a polimerek elektromos vezetésére. Így munkám további céljául tűztük ki a nanoszálás szerkezetű P3AT-k termoelektromos tulajdonsága oldallánc-hosszúságtól való függésének feltérképezését, és ily módon a molekuláris szerkezet hatásának szisztematikus vizsgálatát.

4.1.1. P3ATk kémiai szintézise és átkristályosítása

A P3AT vékonyrétegekkel való munka első lépéseként a polimereket oxidatív kémiai polimerizáció segítségével állítottuk elő, amihez vízmentes kloroform oldószerben 3-alkiltiofén monomer ($V_1=50\text{ cm}^3$, $c_1=0,2\text{ mol dm}^{-3}$), illetve FeCl_3 ($V_2=50\text{ cm}^3$, $c_2=0,5\text{ mol dm}^{-3}$) tartalmú oldatokat készítettünk. Az oldatokat 15 percen keresztül jégfürdőn tartva $0\text{ }^\circ\text{C}$ körüli hőmérsékletre hűtöttük, majd egy lezárható edényben elegyítettük. A reakcióelegyet 6 órán keresztül levegőtől elzárva jégfürdőn tartva mágneses keverő segítségével folyamatosan kevertettük. A reakcióidő lejártát követően a képződő polimert szűrőpapíron ($14\text{-}18\text{ }\mu\text{m}$ pórusátmérő) szűrtük, majd az oxidálószer maradványainak, illetve a kis tagszámú oligomerek eltávolítása érdekében a szűrlet kitisztulásáig etanollal mostuk. A végtermékeket levegőn,

infralámpa alatt szárítottuk. A munka során politiofént (PT), valamint öt, csak az alkiloldallánc hosszúságában eltérő P3AT-t állítottunk elő, melyek a következők voltak: poli(3-metiltiofén) (P3MT), poli(3-butiltiofén) (P3BT), poli(3-hexiltiofén) (P3HT), poli(3-oktiltiofén) (P3OT) és poli(3-dodeciltiofén) (P3DT).



21. ábra A különböző oldallánc hosszúságú P3AT-k szintézise és átkristályosítása.

A kémiai úton előállított P3AT-k átkristályosításának első lépéseként a nagyobb molekulatömegű frakció kinyerése érdekében a polimerekből 1 g dm^{-3} koncentrációjú oldatot készítettünk tetrahidrofurán (THF) oldószerben. Az extrakció meggyorsítása érdekében az oldatot visszafolyós hűtővel felszerelt gömblombikban egy órán keresztül $60\text{--}65^\circ\text{C}$ között tartottuk, majd melegen szűrtük. A szűrletet rotációs vákuumbepárló segítségével bepároltuk, majd 9/1 térfogatarányban elegyített anizol/kloroform oldószerkeletben feloldottuk. Ezt követően $\sim 70^\circ\text{C}$ -ra melegítettük, majd jégfürdőn hűtöttük, kialakítva a későbbiekben felhasznált nanoszálaspolimert tartalmazó oldatokat.

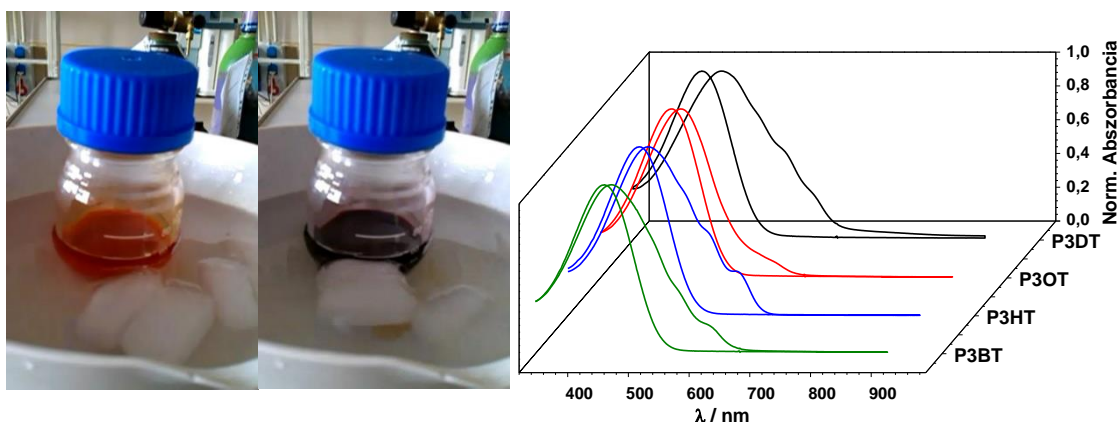
Ahogy az 5. táblázat összegzi, az átkristályosítás nem minden polimer esetében volt megvalósítható. A rövidebb oldalláncú (-R) P3AT-k rossz oldhatósága miatt a PT és a P3MT polimerekből nem, a P3BT-ből – szemben a többi P3AT esetében alkalmazott $2,5 \text{ g dm}^{-3}$ -es koncentrációval – csak $2,0 \text{ g dm}^{-3}$ koncentrációjú nanoszálaspolimert tudunk előállítani. A további kísérleteket az alább jelölt négy polimerrel végeztük el.

5. táblázat Az előállított polimerek, illetve azok átkristályosíthatósága anizol/kloroform 9/1 arányú elegyében.

Lánchossz	-R	Polimer	Átkristályosítás
0	-H	PT	-
1	$-\text{CH}_3$	P3MT	-
4	$-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	P3BT	+
6	$-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$	P3HT	+
8	$-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$	P3OT	+
12	$-(\text{CH}_2)_{11}-\text{CH}_3$	P3DT	+

Az anizol/kloroform oldószerkeletben történő átkristályosítás hatására a polimeroldatok szemmel láthatóan is megváltoznak: amíg felmelegítve narancssárga, addig a hirtelen lehűtést követően vöröses-lilás színűek, jelezve a polimerek elektronszerkezetének változását.

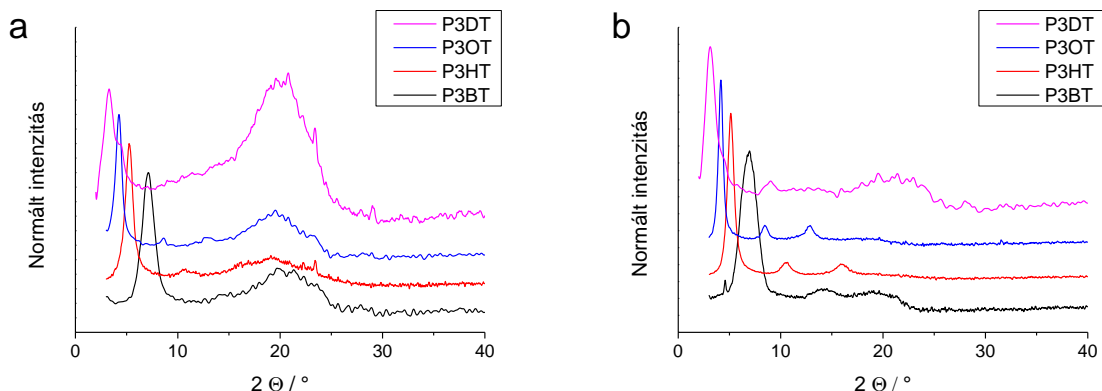
A folyamatot UV-látható spektroszkópia segítségével követtük. Az átkristályosítást követően felvett spektrumot összehasonlítva a kiindulási oldatok spektrumával (**22. ábra**) jól látható, hogy a 440-460 nm között található abszorbancia maximumai nagyobb hullámhosszak felé tolódva (vörös eltolódás) jelennek meg, ami a konjugációs lánc hossz növekedésének, így az egyre inkább planáris szerkezet kialakulásának tudható be. Továbbá, a spektrumokon nagyobb hullámhosszaknál megjelenő „vállak” a polimer nanoszálak képződésének bizonyítékai.^[86-88] Az oxidált formához rendelhető elnyelés hiánya azt jelzi, hogy a szintézis során oxidált formában képződő polimer a nanoszálás oldatban teljesen redukált állapotban van.



22. ábra Az átkristályosítás során tapasztalt színváltozás a P3HT esetében, illetve a különböző lánc hosszúságú P3AT-k UV-látható spektrumai az átkristályosítást megelőzően és a nanoszálás oldatban (a 2 spektrum minden polimer esetében azonos színnel szerepel).

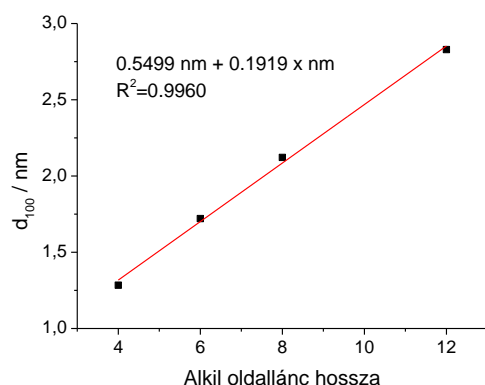
Az átkristályosítás szupramolekuláris szerkezetre gyakorolt hatását röntgendiffrakció segítségével követtük. Az átkristályosítást megelőzően rögzített diffraktogramokon mind éles, mind pedig széles, dombszerű reflexiók megjelenését láthatjuk (**23. ábra** (a)). Míg utóbbi az amorf, rendezetlen szerkezetű anyagokra jellemző, addig előbbi a polimerláncok alkilcsoportokon keresztüli, cipzárszerű rendeződéséhez rendelhető (lásd **15. ábra**).^[89,90,92]

Az átkristályosítást követően rögzített diffraktogramokon döntően a rendezett szerkezethez rendelhető éles reflexió, valamint annak felharmonikusai jelennek meg minden polimer esetében, amiből egy nagyfokú rendezettséget mutató szerkezet kialakulására következtethetünk.

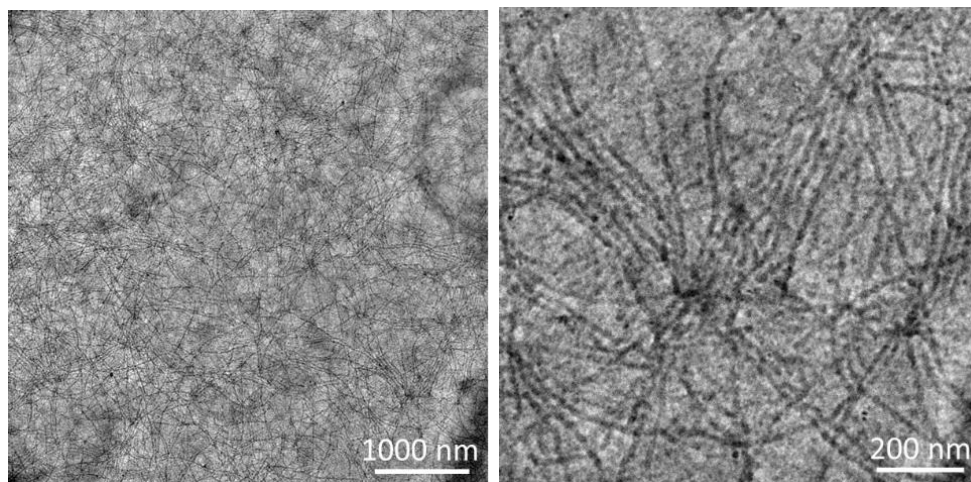


23. ábra A különböző lánc hosszúságú P3ATk (a) átkristályosítás előtti és (b) utáni röntgendiffraktogramjai (a polimerre jellemző $2\theta=10^\circ$ alatt található diffrakciókra normálva).

A polimerláncok közötti távolságot az első, éles reflexió pozíciójából, a Bragg-egyenlet ismeretében határozhatjuk meg.^[89,90,92] A láncok közötti távolságot az alkiloldallánc hosszának függvényében ábrázolva a tengelymetszet, azaz a 0 szénatom hosszúságú oldalláncra extrapolált lánc-távolság értéke 0,55 nm-nek adódik, ami jó közelítéssel megegyezik a tiofén gyűrű méretével.^[92] A C-C kötés 0,154 nm-es kötéshosszát figyelembe véve, valamint 110° -os kötésszöget feltételezve, egyszerű geometriai megfontolások alapján kiszámolható, hogy ha az oldalláncok merev távtartókként szolgálnak a polimerláncok között, akkor azok hosszúságát egy szénatommal meghosszabbítva 0,25 nm-el növe a láncok távolsága.^[92] Ezzel szemben (ahogy az ábráról leolvasható) a méréseink alapján 0,19 nm-nek adódik egy metilén-csoport hozzájárulására, amit az oldalláncok részleges cipzárszerű összefűződésével, illetve elhajlásával magyarázhatunk.



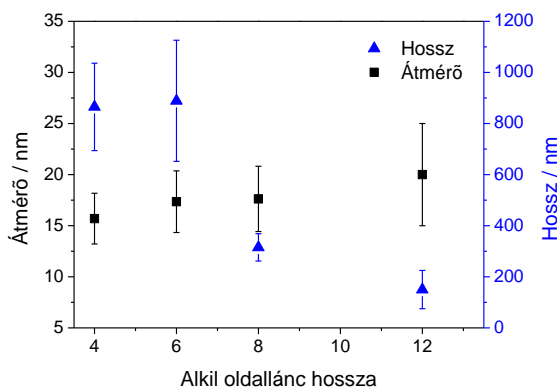
24. ábra A különböző lánc hosszúságú P3ATk esetében a röntgendiffraktogramokból számolt lánc-távolság az oldallánc hosszúság függvényében.



25. ábra A nanoszálak szerkezetű P3HT-ról készült TEM felvételek.

A nanoszálak szerkezet kialakulásáról minden polimer esetében TEM felvételek alapján győződünk meg. Ahogy a P3HT példáján bemutatva (**25. ábra**) látható, az átkristályosítás néhány 10 nm átmérőjű, akár néhány μm hosszúságú szálak képződéséhez vezet. Az egyedi nanoszálak véletlenszerűen, egymáson átfeküdve helyezkednek el, egy hálószerű struktúrát kialakítva.

A különböző P3AT-k esetében mérték tanulságait a **26. ábra** összegzi. Elmondható, hogy a nanoszálak átmérője csak kissé, hosszuk azonban nagyban függ az alkiloldalláncok hosszától. Ilyen körülmények között (oldószer összetétel, koncentráció) 1 μm körüli hosszúságra szálak képződését figyeltük meg a P3BT és P3HT polimerek esetén, míg ez az érték 300 nm körülinek adódott a P3OT esetén. A P3DT esetében a 150 nm átlagos hosszúságú, vastagabb nanoszálak nagyfokú aggregációját figyeltük meg a kialakult szerkezetben.

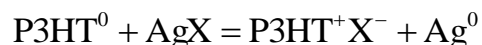


26. ábra Az átkristályosítás során a különböző lánc hosszúságú P3AT-k-ből képződő nanoszálak TEM felvételek alapján meghatározott átlagos átmérője és hosszúsága.

4.1.2. A P3AT vékonyrétegek redoxireakciója Ag(I)-ionokkal

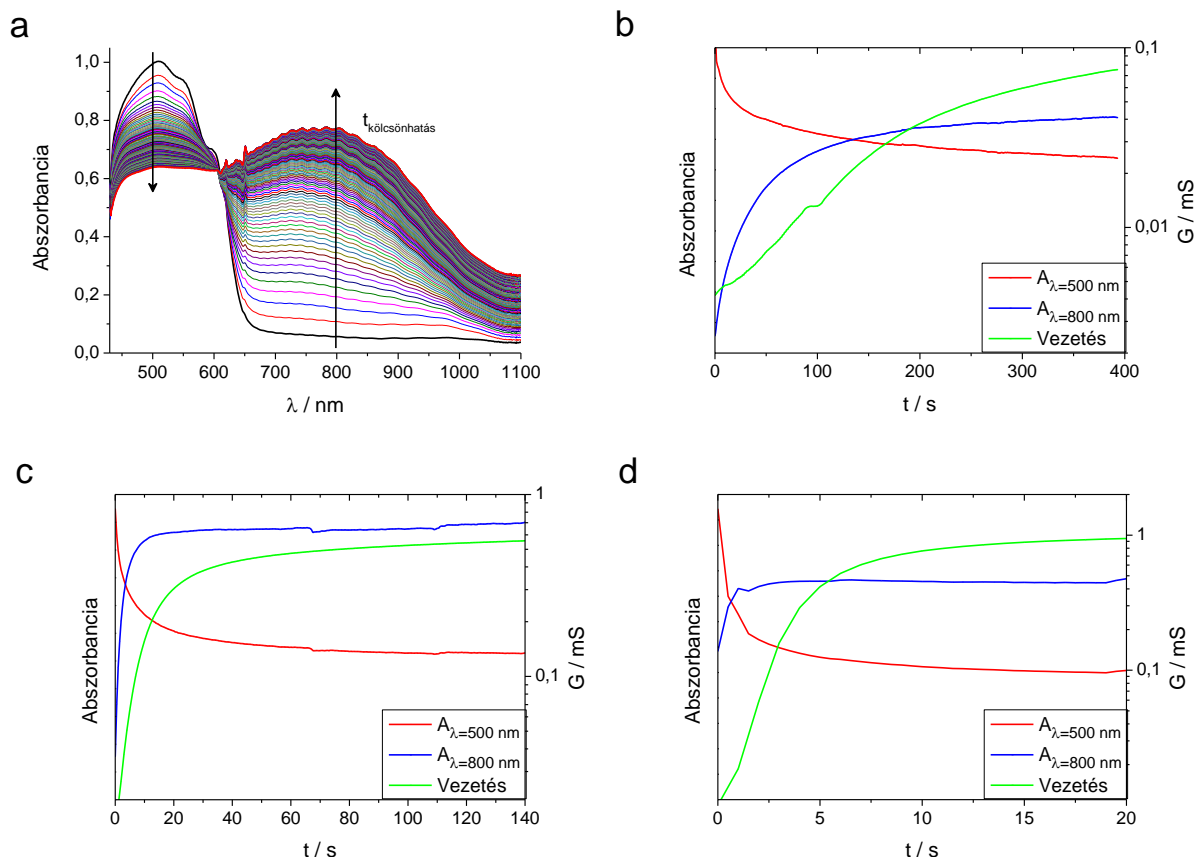
A P3AT vékonyrétegek termoelektromos tulajdonságainak vizsgálatakor rendkívül fontos az oxidációs állapot precíz kontrollálása. Így a kísérletek kezdetén egy olyan oldószer-oxidálószer párost kellett találnunk, amelyben a polimer oxidációs állapotának változása jól szabályozható és követhető.

Megfelelő oxidálószeret választva a polimerrel lejátszódó redoxireakcióban fémrészecskék képződnek, melyek hozzájárulhatnak a polimer elektromos vezetésének javulásához. Oxidálószerként ebből kiindulva ezüst(I)-ion oldható sóját választottunk, mely az alábbi sematikus reakcióban reagál a semleges P3HT vékonyréteggel:



A megfelelő oxidálószer-oldószer pár kiválasztásánál számos szempontot kellett figyelembe vennünk. Az ezüst só jó oldhatósága mellett fontos, hogy a választott oldószer ne legyen jó oldószere a P3AT-knek, ugyanakkor megfelelően nedvesítse a vékonyrétegeket. A számos szerves oldószerrel és ezüst sóval elvégzett előkísérletek alapján a későbbi munka során oxidálószerként AgClO_4 -t, míg oldószerként nitrobenzolt alkalmaztunk.

A P3AT-k és a nitrobenzolban oldott ezüst-perklorát között lejátszódó redoxireakciót UV-látható spektroszkópia, illetve ezzel egy időben mért váltóáramú vezetés mérés segítségével követhetjük, melyet a P3HT esetében mutatok be. Ehhez a polimert a nanoszálás oldatát a **17. ábrán** bemutatott elektródra cseppentve alakítottunk ki vékonyrétegeket, melyeket az oxidálószer oldatába helyeztünk. A réteg színeképét másodpercenként rögzítve a **27. ábrán** látható spektrumsorozathoz jutunk. Látható, hogy a reakció előrehaladtával a redukált formához rendelhető elnyelés ($\lambda_{\text{max}}=500 \text{ nm}$) folyamatos csökkenésével párhuzamosan nő az oxidált formához rendelhető elnyelés ($\lambda_{\text{max}}=800 \text{ nm}$), valamint 620 nm-nél megfigyelhető egy izobesztikus pont megjelenése is.



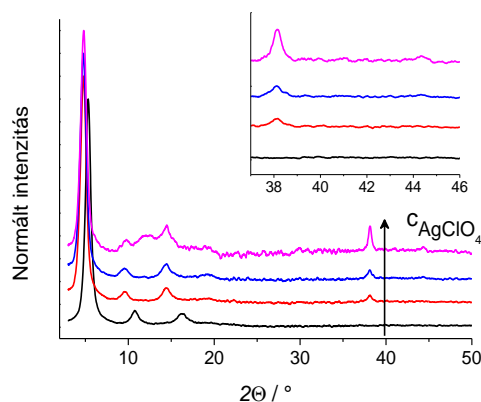
27. ábra (a) A P3HT vékonyréteg UV-látható spektrumának változása AgClO_4 -vel ($c=1\text{mM}$) való reakció során (b-d) *in situ* spektrális és elektromos vezetés változások különböző AgClO_4 koncentrációk alkalmazása mellett (1, 5, 10 mM).

A két jellemző hullámhosszon (500 és 800 nm) mért abszorbancia változásának időbeli követésével nyomon követhetjük a reakció lejátszódását. A méréseket több oxidálószer-koncentráció mellett elvégezve, valamint ezzel párhuzamosan, *in situ* mérve a rétegek elektromos vezetését, a reakció lejátszódásában számos hasonlóságot fedezhetünk fel (**27. ábra** (b)-(d)). A reakcióidő előrehaladtával minden esetben megfigyelhető a redukált forma elnyelésének folyamatos csökkenése, amit az oxidált forma elnyelésének növekedése kísér. Ezzel párhuzamosan folyamatosan nő a P3HT vékonyréteg elektromos vezetése. Érdekes megjegyezni, hogy a vezetés változása mindig késésben van az oxidált állapot kialakulásához képest, ami jól ismert jelenség a vezető polimerek esetében, és az ionok és oldószer mozgásához rendelhető.^[138]

A különböző AgClO_4 koncentrációk alkalmazása mellett rögzített görbék között a hasonlóságok mellett fontos különbségeket is megfigyelhetünk. Látható, hogy nagyobb oxidáló-

szer koncentráció mellett a reakció lényegesen gyorsabb, így az oxidációs állapot finomhangolása egyre nehezebb. A maximális elektromos vezetés is arányosan nő a növekvő oxidálószer-koncentrációval, amit az egyre nagyobb oxidáltsági fok kialakulásával magyarázhatunk.

Az oxidálószer koncentrációjával párhuzamosan növekvő maximális oxidáltsági fokról röntgendiffrakciós mérések segítségével nyerhetünk további bizonyítékot (**28. ábra**). A különböző oxidálószer-koncentráció mellett a reakció teljes lejátszódásáig kezelt vékonyrétegek diffraktogramjait összehasonlítva a semleges polimerrel megfigyelhető két új, fém-ezüsthöz rendelhető reflexió megjelenése. A $2\Theta = 38,1$ és $44,4^\circ$ -nál látható két új diffrakció egyértelmű bizonyítékként szolgál a fentebb ismertetett reakció lejátszódására.^[56] Az oxidálószer koncentrációját növelve látható az ezüsthöz rendelhető diffrakció relatív intenzitásának fokozatos növekedése, ami egyre nagyobb mennyiségben képződő ezüstre, valamint közvetve (a korábbi, spektroszkópiai úton nyert eredményekre alapozva) egyre inkább oxidált állapotú, így jobb elektromos vezető P3HT jelenlétére utal.



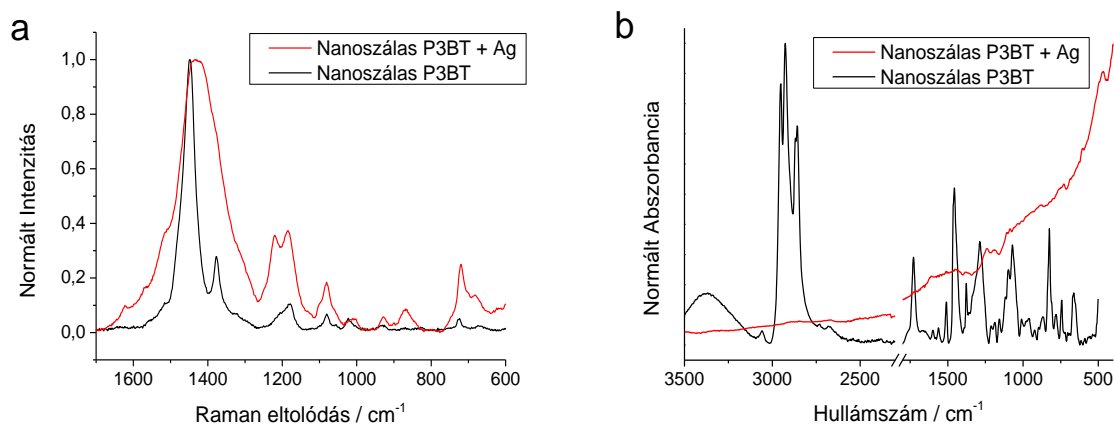
28. ábra A semleges és a különböző koncentrációjú AgClO_4 -val kezelt ($c=1, 5, 10$ mM) nanoszálás P3HT vékonyrétegek röntgendiffraktogramjai (a polimerre jellemző $2\Theta=10^\circ$ alatt található diffrakciókra normálva).

Ezek alapján elmondható, hogy amennyiben a termoelektromos tulajdonságokat a polimer elektromos vezetése korlátozza, úgy minél nagyobb oxidálószer-koncentrációt kell alkalmaznunk. Amennyiben azonban a legjobb termoelektromos tulajdonságokat egy köztes oxidációs állapot esetén mutatja a P3ATk, úgy az oxidációs állapot precíz finomhangolására lehetőséget nyújtó kisebb koncentrációk mellett kell dolgoznunk.

4.1.3. A P3AT-k szerkezetének változása Ag(I)-ionokkal való reakció során

A különböző P3AT-k és az AgClO_4 között lejátszódó reakciót a P3HT példáján bemutattakkal azonos körülmények között vizsgáltuk. A méréseket több oxidálószer-koncentráció mellett, a reakcióidő szabályozásával végeztük el. Mivel a legjobb termoelektromos tulajdonságok minden esetben a telített koncentráció mellett, a leginkább oxidált állapotban lévő polimerre adódtak (lásd a dolgozat később fejezeteiben), így a dolgozatom további részében csak ezeket a méréseket részletezem.

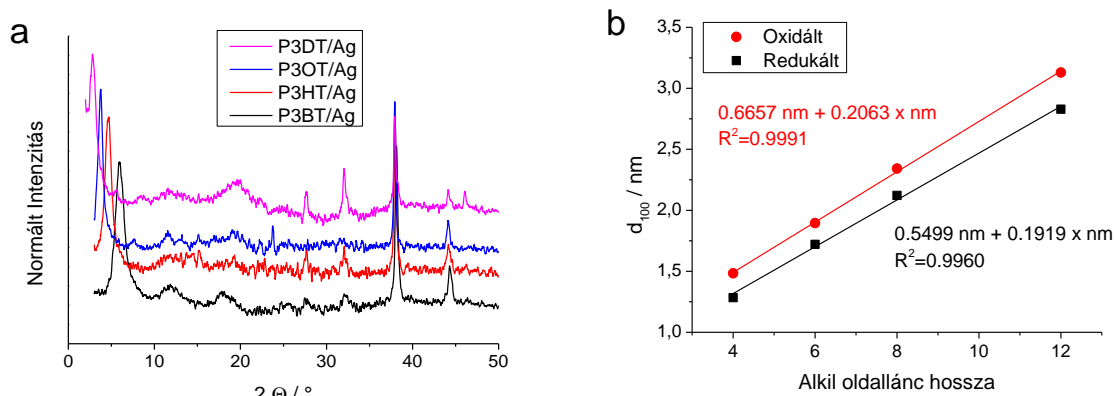
A P3AT vékonyrétegek és az ezüst(I)-ionok között lejátszódó redoxireakció lejátszódásáról, illetve a polimerek erősen oxidált formájának kialakulásáról rezgési spektroszkópiai mérések szolgáltak bizonyítékként. Ahogy az a P3BT példáján megfigyelhető (**29. ábra**), mind a Raman mind az infravörös spektrumok jelentősen változnak az ezüst(I)-sóval való oxidálás során. A Raman spektrumon megfigyelhető a $\text{C}_\alpha\text{-S-C}_\alpha'$ deformációs rezgés (721 cm^{-1}), valamint a $\text{C}_\alpha\text{-C}_\alpha'$ vegyértéknyújtási rezgés (1212 cm^{-1}) relatív intenzitásának jelentős változása, valamint a $\text{C}_\alpha\text{=C}_\beta$ vegyértéknyújtási rezgés kisebb energiák felé ($1446 \rightarrow 1407\text{ cm}^{-1}$) tolódása. Ezek az eredmények a szakirodalmi adatokkal összhangban vannak és mind a jól vezető, nagymértékben oxidált polimer képződésére utalnak.^[130] Az infravörös spektroszkópiás mérések hasonló tanulságokkal szolgálnak: a reakció előtti spektrumon egyértelműen azonosítható C-H vegyértéknyújtási rezgések ($2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$), valamint a tiofén gyűrűhöz rendelhető rezgések ($1500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ között)^[139,140] a reakció során eltűnnek, miközben helyettük az oxidált, jól vezető formára jellemző, nem karakterisztikus elnyelés jelenik meg.^[56]



29. ábra A semleges és a telített AgClO_4 oldattal kezelt P3BT (a) Raman (b) FT-IR spektrumai. A spektrumokat minden esetben a legintenzívebb csúcsra normáltuk.

A P3AT vékonyrétegek röntgendiffraktogramjait az oxidációt követően megvizsgálva, egyértelmű változásokat láthatunk. Ezek közül a legszembetűnőbb az előző fejezetben bemutatottakhoz hasonlóan a rendezett szerkezethez rendelhető éles diffrakció (valamint annak felharmonikusai) mellett új, nagy intenzitású diffrakciók megjelenése. A $2\Theta = 27,7, 32,0, 38,1, 44,4$, és $46,1^\circ$ -nál látható reflexiók egyértelmű bizonyítékként szolgálnak a fémmezüst képződésére, így az ezüst-perklorát és a polimerek közötti redoxireakció lejátszódására. A röntgendiffraktogramok ugyan nem teszik lehetővé az összetétel pontos meghatározását, az ezüsthöz rendelhető diffrakciók nagy relatív intenzitása azonban egyértelműen nagy mennyiségű fémrészecske képződésére és ezen keresztül erősen oxidált polimer kialakulására utal.

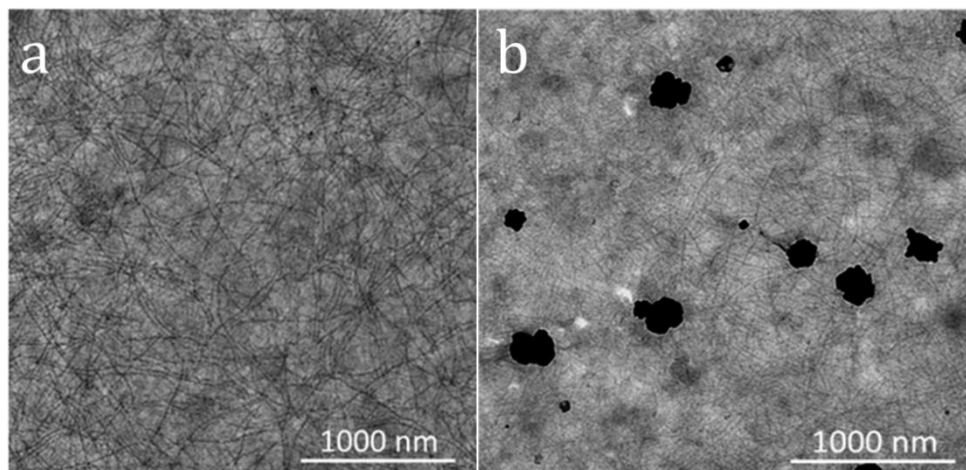
A diffraktogramokon megfigyelhető másik fontos változás a rendezett polimer szerkezethez rendelhető reflexiók kisebb 2Θ szögek felé tolódása. Ebből (a Bragg-egyenlet alapján) kiszámítva az oxidált polimerekre jellemző lánc-távolságot, majd összehasonlítva a redukált polimerekre meghatározottakkal (**23. ábra** és **24. ábra**) szemléltethetjük az oxidáció szupramolekuláris szerkezetre gyakorolt hatását (**30. ábra**). Látható, hogy az oxidáció (a várakozásoknak megfelelően) nincs hatással az alkiloldalláncok hozzájárulására, a két egyenes meredeksége közel megegyezik. A két tengelymetszetben, azaz a tioféngyűrűk diktálta távolságban azonban jelentős növekedést láthatunk. Ennek oka, hogy a polimerláncok oxidációja során azokon pozitív töltések alakulnak ki, taszító Coulomb-kölcsönhatást, ebből kifolyólag pedig nagyobb lánc-távolságokat eredményezve.



30. ábra A telített AgClO_4 oldattal kezelt nanoszálás P3AT vékonyrétegek röntgendiffraktogramjai. A diffraktogramok a polimerre jellemző $2\Theta=10^\circ$ alatt található, legintenzívebb diffrakcióira lettek normálva.

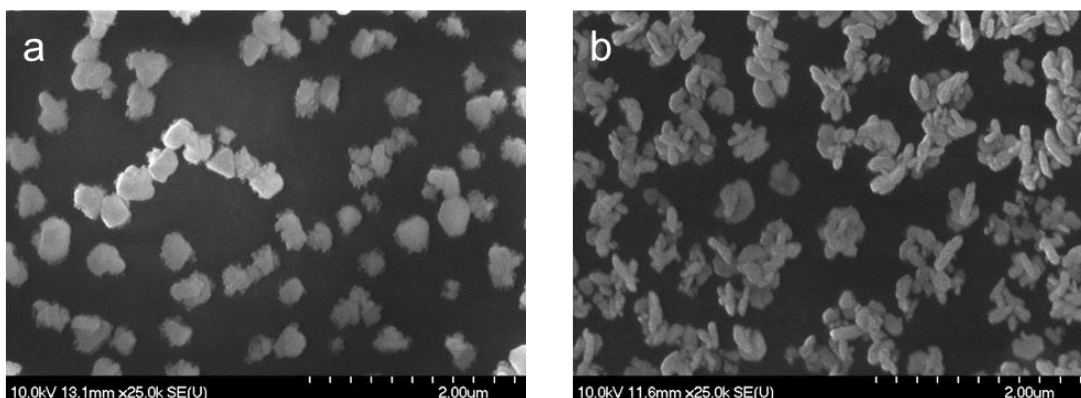
A redoxireakcióban leváló ezüst szerkezetének vizsgálatához elektronmikroszkópos felvételeket készítettünk az ezüst-sóval oxidált P3ATk-ról (**31. ábra**). A semleges és az oxi-

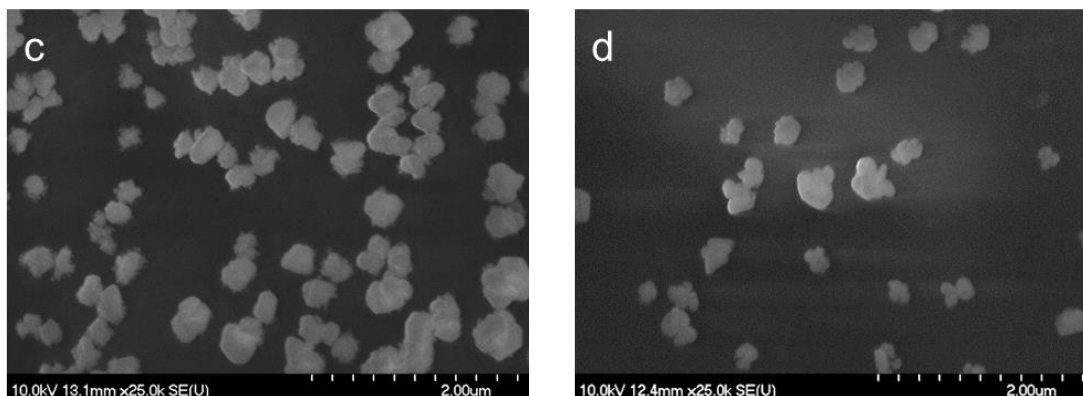
dált polimerről készített TEM felvételeket összehasonlítva megállapítható, hogy a nanoszálak szerkezet az oxidációt követően is megmarad, az oxidált forma esetében is megfigyelhető a véletlenszerűen elhelyezkedő, körülbelül 20 nm átmérőjű, mikrométer hosszúságú polimerszálak alkotta hálószerű struktúra.



31. ábra Azonos nagyítás mellett készített TEM felvétel a (a) semleges és az (b) AgClO_4 -val kezelt (10 mM) nanoszálak P3HT vékonyrétegről.

A P3AT vékonyrétegről készített SEM felvételeken (**32. ábra**) minden polimer esetében 3-400 nm átmérőjű ezüstrészecskék képződését figyelhetjük meg. Látható továbbá, hogy az ezüstrészecskék nem alkotnak összefüggő bevonatot, azok egymástól elszigetelten helyezkednek el. Így azok jelenléte valószínűleg nem vagy csak kevésbé járulhat hozzá a polimer elektromos vezetésének növekedéséhez az oxidáció során.





32. ábra A P3ATk-ról készült SEM felvételek telített AgClO_4 -vel való reakciót követően, 25000 \times -es nagyítás mellett (a: P3BT, b: P3HT, c:P3OT, d:P3DT).

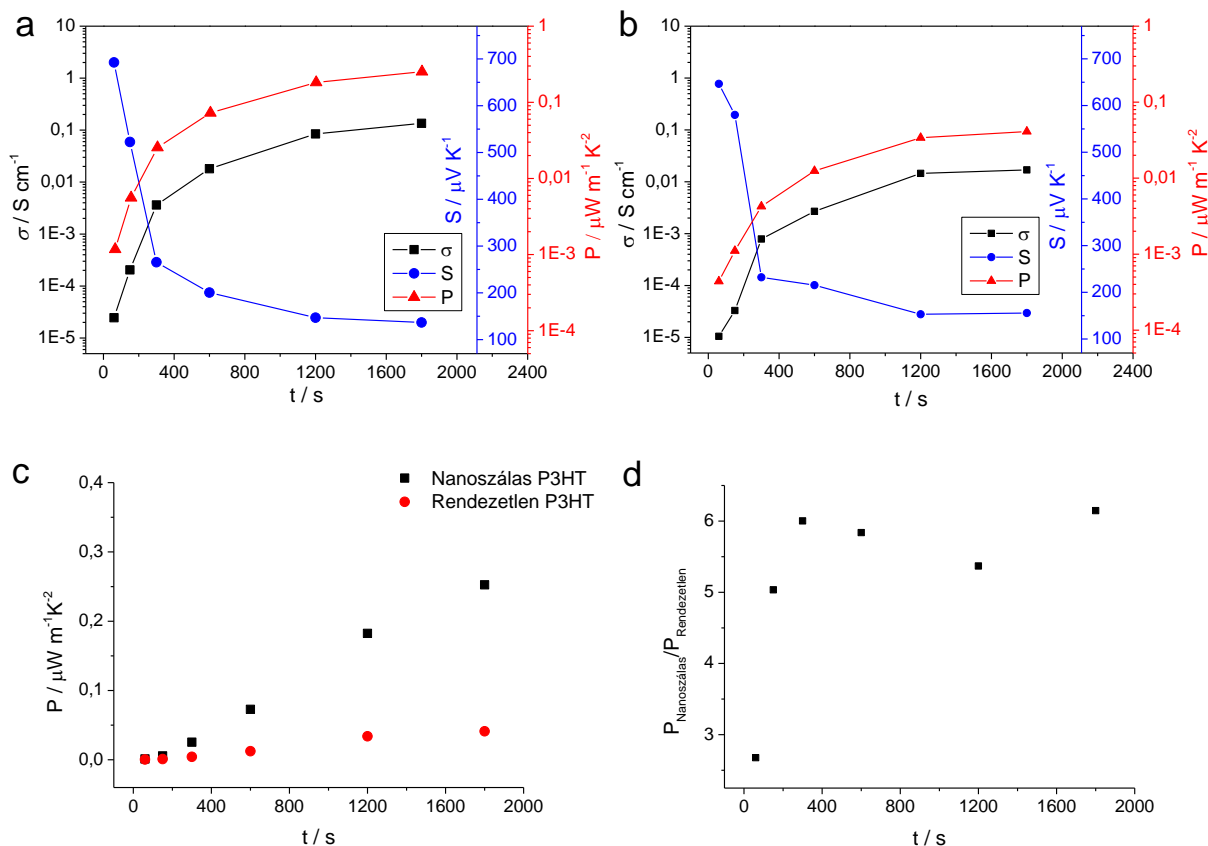
4.1.4. Az átkristályosítás hatása a P3AT-k termoelektromos tulajdonságaira

A P3AT vékonyrétegek termoelektromos tulajdonságainak, így elektromos vezetőségük, illetve Seebeck-együtthatójuk változását az oxidációs állapotuk függvényében vizsgáltuk. A polimer oxidáltsági fokát az oxidálószer koncentrációjával, valamint adott koncentráció esetén a reakcióidő változtatásával szabályoztuk. Ehhez a vékonyrétegeket a Seebeck-együttható meghatározására kialakított mérés technika leírásakor bemutatott, 4 aranyozott elektródot tartalmazó műanyag lapon (**19. ábra**) alakítottuk ki a nanoszálás polimer oldatból való felcseppentéssel ($\sim 1 \mu\text{m}$ vastagság), majd ezeket merítettük az oxidálószer megfelelő koncentrációjú oldatába. A reakcióidő lejártá után a rétegeket a tiszta oldószerrel mostuk, majd infralámpa alatt fél órán keresztül szárítottuk.

A nanoszálás szerkezet előnyeinek felderítésére vizsgáltuk a nanoszálás és nem nanoszálás P3HT vékonyrétegek termoelektromos tulajdonságait. Ennek érdekében a polimert az átkristályosítás első lépéseként is alkalmazott tetrahidrofuránnal végzett extrakciót követően toluolban oldottuk fel ($c=2,5 \text{ g dm}^{-3}$), majd a nanoszálás oldattal azonos módon ennek az oldatnak a felcseppentésével alakítottunk ki vékonyrétegeket. A felvitt anyagmennyiség megegyezett a két esetben, a rétegek azonos vastagságúak ($\sim 1 \mu\text{m}$) és méretűek voltak.

A nanoszálás és nem nanoszálás vékonyrétegekre mért eredményeket 1 mM-os oxidálószer koncentráció alkalmazása mellett összehasonlítva láthatjuk, hogy a görbék jellege teljesen megegyezik (**33. ábra**). A Seebeck-együttható változása és értéke csaknem azonos a két esetben. Az elektromos vezetés értékeiben azonban jelentős eltérést tapasztalunk – a

nanoszálás vékonyréteg elektromos vezetése mintegy ötször nagyobb a nem nanoszálás vékonyrétegre mértnél. A teljesítménytényezőket összehasonlítva ebből eredően szintén nagy különbség adódik: a nanoszálás vékonyrétegre mért érték az oxidációs állapottól függetlenül, a reakció minden időpillanatában 5-6-szorosa a nem nanoszálás polimerének.



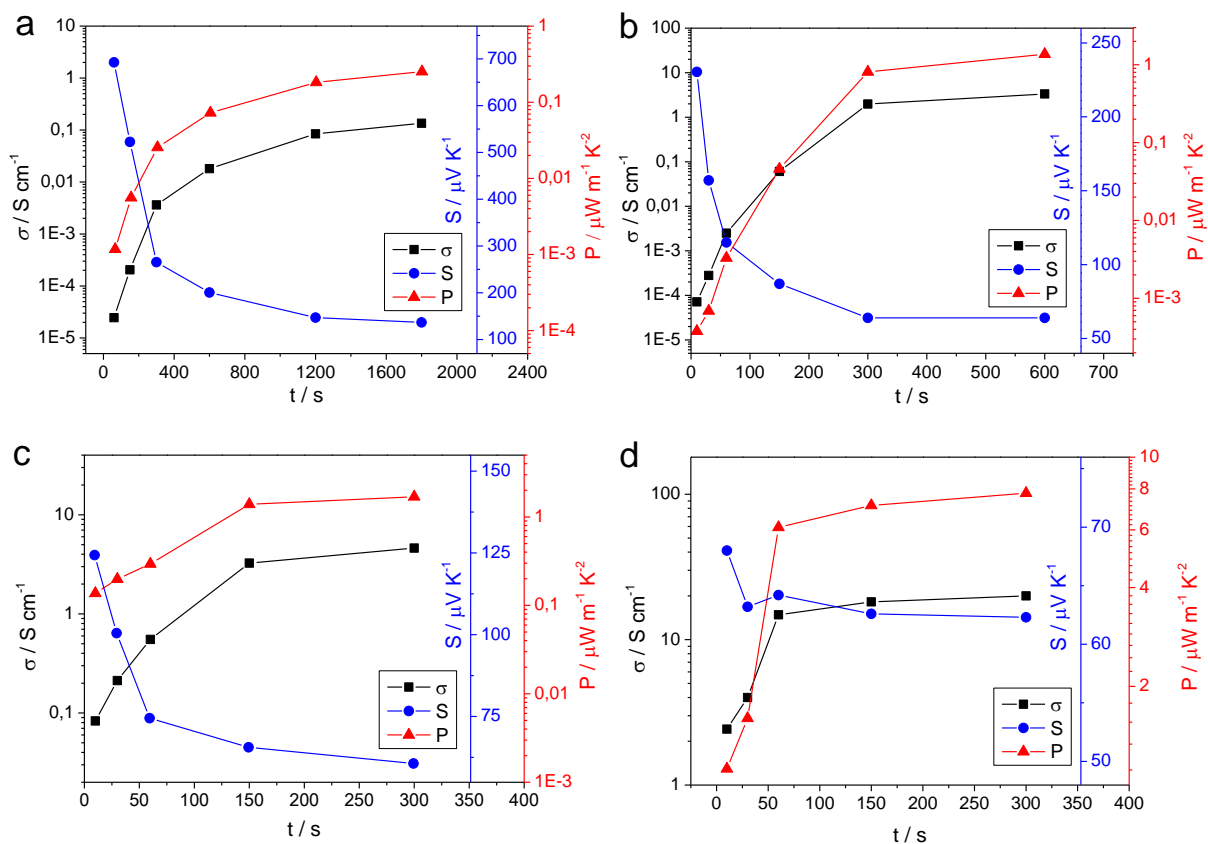
33. ábra A (a) nanoszálás és (b) nem nanoszálás P3HT termoelektromos tulajdonságának (c) a nanoszálás és a nem nanoszálás P3HT teljesítménytényezőjének és (d) azok arányának változása 1mM-os AgClO_4 -val való reakció során.

Az átkristályosítás hatására megnövekedett elektromos vezetést a szálak közötti jó elektromos kapcsolaton túl feltételezhetően (legalább) két különböző, de nem független jelenségtől eredeztethetjük: (i) a kialakuló rendezett, merev szerkezetben megnő a polimer konjugációs lánchossza, amit az UV-látható spektroszkópiai vizsgálatok is alátámasztanak (ii) a rendezett szerkezetben közelebb kerülnek egymáshoz az egyedi polimer láncok, ami elősegíti az azok közötti elektronátugrást.

4.1.5. Az oxidálószer-koncentráció hatása a termoelektromos tulajdonságokra

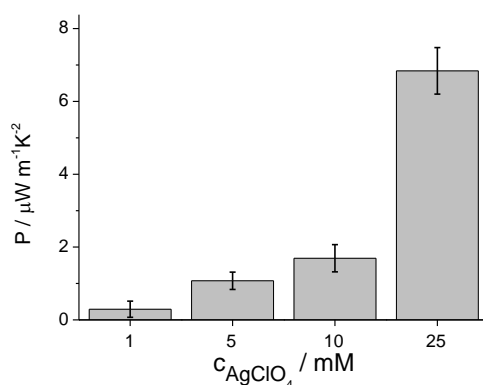
Az előző fejezetben bemutatottak alapján a nanoszálak szerkezet jobb elektromos vezetéshez, ezen keresztül pedig jobb termoelektromos tulajdonságokhoz vezet a P3AT-k esetében. További kísérleteinket ezért minden esetben a nanoszálak szerkezetű polimer vékonyrétegekkel végeztük el.

Az 1 mM-os oxidálószer koncentráció esetén megfigyelhettük továbbá, hogy a P3AT teljesítménytényezője nagyban függ az oxidációs állapotától (**33. ábra**): a reakció előrehaladtával – az egyre inkább oxidált forma kialakulásával – egy maximum felé tart. A P3AT-k oxidációs állapotuktól függő termoelektromos tulajdonságainak felderítésére ezért az oxidálószer koncentrációját, valamint adott koncentráció esetén a reakcióidőt széles tartományon változtatva mértük a polimer elektromos vezetését és Seebeck-együtthatóját. Az eredményeket a P3HT esetén mutatom be, de fontos hangsúlyozni, hogy a változások minden vizsgált polimer esetében hasonló jellegűek voltak.



34. ábra A P3HT termoelektromos tulajdonságának változása különböző koncentrációjú ezüst-perkloráttal való reakció során. (a) $c=1 \text{ mM}$ (b) $c=5 \text{ mM}$ (c) $c=10 \text{ mM}$ (d) telített oldat, $c \sim 25 \text{ mM}$.

Annak ellenére, hogy a különböző oxidálószer-koncentrációk esetén mind az elektromos vezetés, mind pedig a Seebeck-együttható abszolút értéke eltérő, a változások minden esetben ugyanolyan trendet követnek (**34. ábra**). A reakció előrehaladtával előbbi nő, míg utóbbi csökken, mindkét paraméter esetén egy-egy határértékhez tartva. A két eltérő irányú változás eredőjeként a termoelektromos teljesítménytényező változása minden esetben telítési görbe jellegű. A legjobb teljesítménytényezők így minden koncentrációnál az elérhető legnagyobb oxidációs fok (maximális reakcióidő) esetén adódtak.



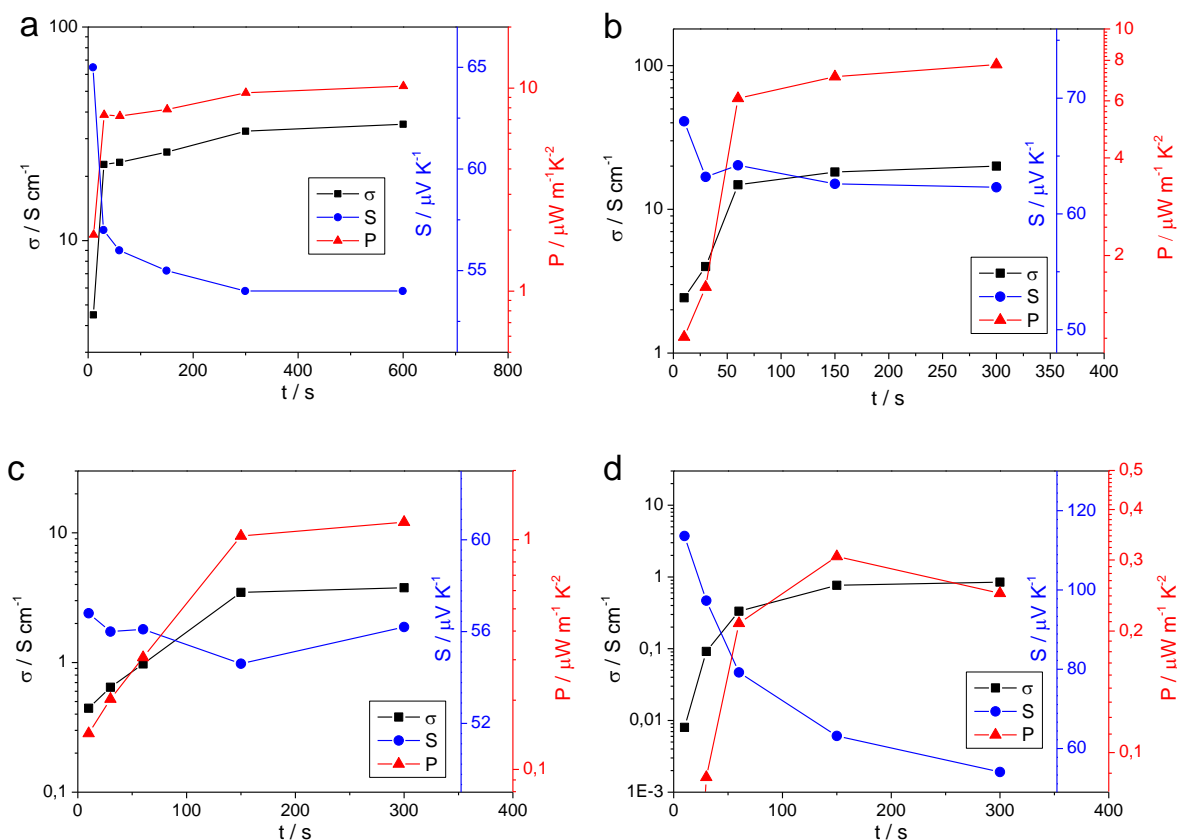
35. ábra A különböző koncentrációjú AgClO_4 -val kezelt P3HT vékonyrétegek termoelektromos teljesítménytényezője.

A különböző koncentrációknál mért eredményeket alaposan megvizsgálva látható, hogy míg Seebeck-együttható határértéke az oxidálószer koncentrációtól csaknem független, a legkisebb koncentrációt leszámítva minden esetben $60\text{--}65 \mu\text{V K}^{-1}$ közötti érték, addig az elektromos vezetés több nagyságrenden belül változik. Az elektromos vezetés folyamatos növekedése így a teljesítménytényező folyamatos növekedéséhez vezet (**35. ábra**), ami alapján megállapítható, hogy a P3HT termoelektromos teljesítményét az elektromos vezetés korlátozza.

4.1.6. Az oldallánchosszúság hatása a termoelektromos tulajdonságokra

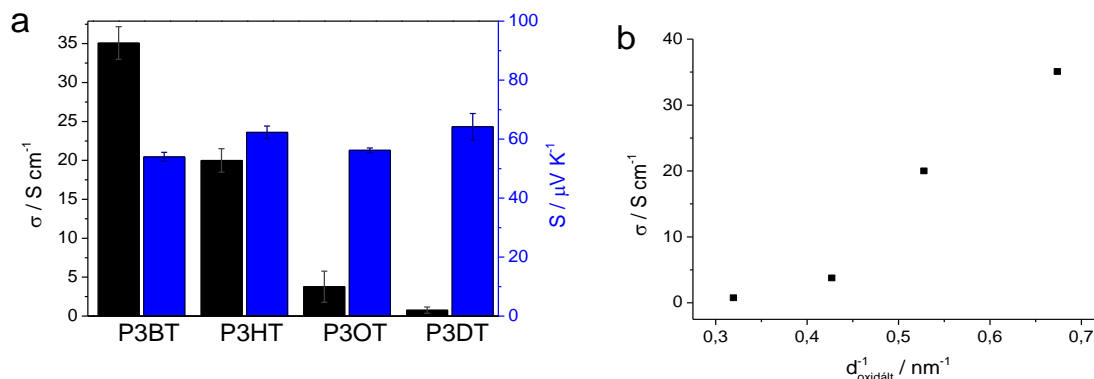
Az előző fejezetben a P3HT példáján bemutatott méréseket a többi P3AT esetében elvégezve elmondható, hogy azok termoelektromos tulajdonságai rendkívül hasonlóak a nanoszál P3HT esetében bemutatottakhoz. A legjobb termoelektromos tulajdonságok min-

den esetben a telített oxidálószer esetén adódtak, így a dolgozatomban ezen mérések eredményeinek bemutatására szorítkozom (36. ábra).



36. ábra A nanoszálás P3AT vékonyrétegek termoelektromos tulajdonságainak változása telített ezüst-perkloráttal való oxidálás során. (a) P3BT (b) P3HT (c) P3OT (d) P3DT.

A különböző oldallánc hosszúságú polimerek elektromos vezetését és Seebeck-együtthatóját vizsgálva a reakció előrehaladtával látható, hogy a változások mind a négy esetben azonos irányúak: az elektromos vezetés nő, míg a Seebeck-együttható határértékhez tartva csökken. A két eltérő irányú változás eredőjeként a termoelektromos teljesítménytényező minden esetben egy telítési maximumhoz tart. A P3DT esetében a teljesítménytényező legnagyobb oxidációs foknál látható csökkenését a vékonyréteg (szabad szemmel is megfigyelhető) hosszabb reakcióidő esetén mutatókozó leoldódása okozza.



37. ábra (a) A különböző lánc hosszúságú P3AT-k esetében kialakuló legjobb teljesítménytényezőhöz tartozó elektromos vezetés és Seebeck-együttható (b) a (röntgendiffraktogramokból számolt) lánc távolság hatása az elektromos vezetésre.

A különböző P3ATk esetében mért eredményeket alaposan megvizsgálva látható, hogy a Seebeck-együttható határértéke gyakorlatilag független az oldallánc hosszúságától, az minden esetben $53\text{--}63 \mu\text{V K}^{-1}$ közötti értékek adódnak (**37. ábra**). Ezzel szemben, az oldallánc hosszúságának rendkívül nagy hatása van a vékonyrétegek elektromos vezetésére: a P3BT 35 S cm^{-1} -es fajlagos elektromos vezetése mintegy $40\times$ akkora, mint a P3DT esetében mért érték.

A kialakuló rendezett szerkezetekben a polimerláncok közötti távolság (XRD mérések alapján) és az elektromos vezetés közötti kapcsolatot megvizsgálva látható, hogy láncok közelebb kerülése jobb elektromos vezetéshez vezet. A távolság reciproka és az elektromos vezetés között fennálló, lineáris jellegű trend (**37. ábra**, (b)) arra utal, hogy a P3AT-k esetében az elektromos vezetés kialakulásában a töltéshordozók lánc menti elmozdulása mellett fontos szerep jut a polimer láncok közötti töltéshordozó-átugrásnak is.

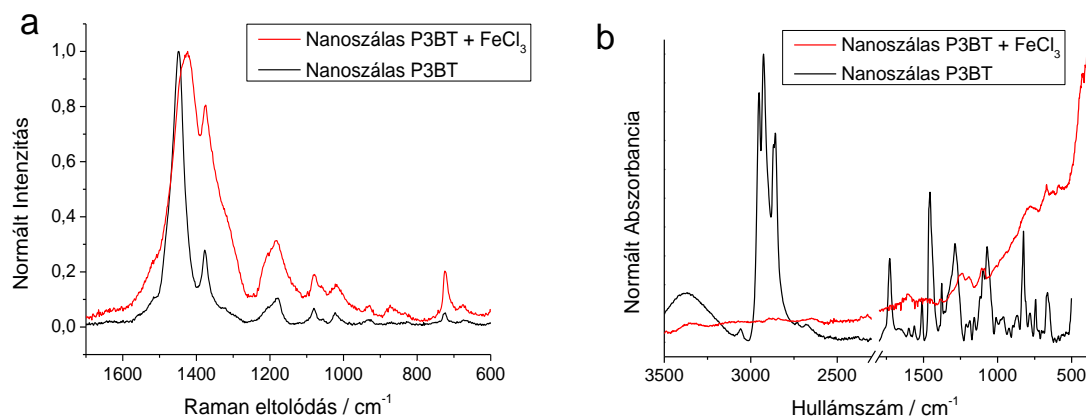
A vizsgált P3AT-k közül a legjobb teljesítménytényezőt ($P=10 \mu\text{W m}^{-1}\text{K}^{-2}$) a P3BT esetén mértük. A meghatározott érték, mely meghaladja a szakirodalomban a P3AT-k családjára ez idáig közölt értékeket, azonban nem csupán abszolút értékében érdekes. A P3AT-k szisztematikus vizsgálatával rámutattunk, hogy a polimerek molekuláris és szupramolekuláris szerkezetének döntő befolyása van a termoelektromos tulajdonságokra. Ezen szerkezet-hatás összefüggés felismerése a jövőben hozzájárulhat jó termoelektromos tulajdonságú, összetettebb szerkezetű monomerek (és polimerek) tervezéséhez.

4.1.7. Az oxidálószer hatása a termoelektromos tulajdonságokra

Annak érdekében, hogy azonosítsuk az AgClO_4 -vel való oxidálás során *in situ* képződő ezüstrészecskék esetleges hozzájárulását a termoelektromos tulajdonságok javulásához, a P3BT esetén az oxidációt egy olyan oxidálószerrel (FeCl_3) is végrehajtottuk, melyből a redoxireakció során nem képződik nanorészecske ($\text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$). A reakcióknál oldószerként a korábbiakban is alkalmazott nitrobenzolt használtuk.

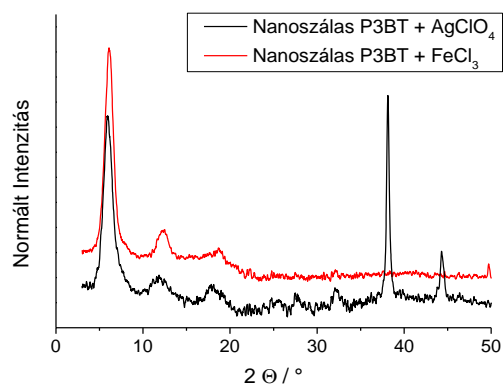
Kísérleteink során a korábbi tapasztalatokra építve vizsgáltuk az oxidálószer koncentrációjának hatását. Az előkísérletek során azt tapasztaltuk, hogy a vas(III)-klorid oldhatósága ugyan jobb, mint az ezüst-perkloraté, az 50 mM-nál nagyobb koncentrációk esetén a reakció előrehaladtával azonban előtérbe kerül a vékonyrétegek leoldódása. A további kísérletek, így a spektroszkópiai módszerekkel, illetve röntgendiffrakcióval nyert eredményeket az 50 mM-os oxidálószer-koncentráció esetén mutatom be, amit a termoelektromos vizsgálatok során kiegészíték a telített oldattal (~200 mM) mértékekkel.

A lejátszódó redoxireakcióról ebben az esetben is rezgési spektroszkópiai módszerek segítségével bizonyosodtunk meg (**38. ábra**). Az eredményeket összehasonlítva a korábban, ezüst-perklorát oxidálószer esetében tárgyaltakkal (**29. ábra**) látható, hogy mind a Raman, mind az infravörös spektrumokon teljesen hasonló változások mennek végbe. A Raman spektrumon megfigyelhető a $\text{C}_\alpha\text{-S-C}_\alpha$ deformációs rezgés- (721 cm^{-1}), valamint a $\text{C}_\alpha\text{-C}_\alpha$ vegyértéknyújtási rezgés (1212 cm^{-1}) relatív intenzitásának változása, továbbá a $\text{C}_\alpha\text{=C}_\beta$ vegyértéknyújtási rezgés kisebb energiák felé tolódása. Ezt támasztja alá az infravörös spektrum karakteres jellegének eltűnése, illetve az oxidált formához rendelhető széles elnyelés megjelenése is. Ezek alapján elmondható, hogy a két különböző oxidálószer hatására azonos változások következnek be a polimer szerkezetében.



38. ábra A semleges és FeCl_3 oxidálószerrel ($c=50 \text{ mM}$) oxidált P3BT vékonyrétegek (a) Raman és (b) FT-IR spektrumai. A spektrumok minden esetben a legintenzívebb csúcsra lettek normálva.

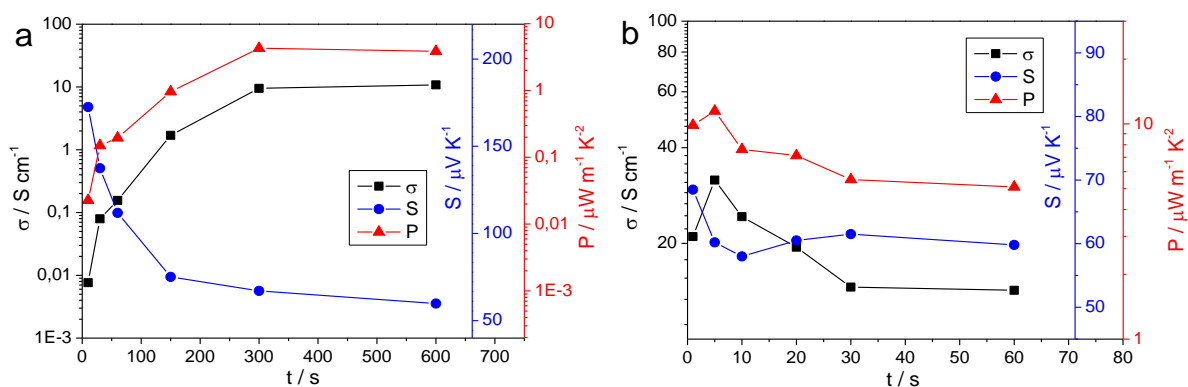
Az infravörös és Raman-spektroszkópiás mérések eredményeit a röntgendiffrakciós vizsgálatok is megerősítik. Az ezüst-perkloráttal, illetve vas(III)-kloriddal oxidált P3BT vékonyrétegek röntgendiffraktogramjai között – az első esetben képződő ezüstrészecskékhez rendelhető diffrakciók nyilvánvaló eltűnését leszámítva – nem látunk különbséget. Mind a két esetben megfigyelhető a rendezett szerkezethez rendelhető éles reflexió azonos mértékű kisebb szögek felé való eltolódása. Ez arra utal, hogy a lánc távolság növekedéséért csupán a polimer láncon kialakuló pozitív töltések okozta taszító kölcsönhatás felelős, nem pedig a szerkezetbe esetlegesen „beékelődő” ezüstrészecskék.



39. ábra A két különböző oxidálószerrel oxidált P3BT vékonyrétegek röntgendiffraktogramjai (a polimerre jellemző $2\theta=10^\circ$ alatt található diffrakciókra normálva).

A P3BT elektromos vezetését és Seebeck-együtthatóját vizsgálva a reakció előrehaladtával látható, hogy azok az ezüst-perkloráttal történő oxidációhoz hasonlóan változnak: az

elektromos vezetés nő, míg a Seebeck-együttható határértékhez tartva csökken (**40. ábra**). Jóllehet a reakció sebessége jelentősen eltér a két esetben, látható, hogy a Seebeck-együttható hasonló, $55 \mu\text{V K}^{-1}$ érték, míg a minta fajlagos elektromos vezetése (10 S cm^{-1}) valamelyest elmarad a korábban mértektől. Nagyobb oxidálószer-koncentrációnál (ahol a korábban említett leoldódás már megfigyelhető volt) megismételve a mérést azonban láthatjuk, hogy az elektromos vezetés és ebből kifolyólag a teljesítménytényező is csaknem azonos a korábban mért legnagyobb értékkel.



40. ábra A P3BT termoelektromos tulajdonságainak változása (a) 50 mM (b) telített (200-250 mM) FeCl_3 oxidálószerrel történő oxidálás során.

4.1.8. Következtetések I.: A nanoszálás P3AT-k termoelektromos tulajdonságai

A fejezetben bemutatam, hogy a kémiai úton előállított butil-, vagy annál hosszabb csoportot tartalmazó P3ATk átkristályosítása nanoszálás szerkezetű polimerek kialakítását teszi lehetővé. Az így nyert oldatokból vékonyrétegeket képezve a nanoszálak véletlenszerű elrendeződésével hálószerű struktúra alakul ki. A réteg megfelelő körülmények között (nitrobenzol oldószer, AgClO_4 oxidálószer) Ag(I) -só segítségével oxidálhatók. A reakció során a polimer oxidációjával párhuzamosan nagyméretű, egymástól elszigetelt ezüst részecskék alakulnak ki.

A nanoszálás és nem nanoszálás szerkezetű vékonyrétegekkel azonos körülmények között végzett kísérletek eredményei rámutattak, hogy míg a nanoszálás szerkezet nincs hatással a polimerek Seebeck-együtthatójára, addig jelentős növekedést okoz azok elektromos vezetésében. A két hatás eredőjeként P3ATk termoelektromos teljesítménytényezője jelentősen javul

az átkristályosítás hatására. A megnövekedett elektromos vezetést a nanoszálak szerkezetben a polimerláncok közelkerülésével és szabályos elrendeződésével magyarázhatjuk

A nanoszálak oldatokból vékonyrétegeket képezve nitrobenzol oldószer és AgClO_4 oxidálószer alkalmazásával széles tartományon vizsgáltuk a P3AT-k oxidációs állapot függő termoelektromos tulajdonságait (elektromos vezetés, Seebeck-együttható). A legjobb teljesítménytényezőt minden esetben a leginkább oxidált állapotban lévő polimerre találtuk. A különböző P3AT-k esetében mért eredményeket összehasonlítva megállapítottuk, hogy a Seebeck-együttható határértéke gyakorlatilag független az oldallánc hosszúságától. Az oldallánc hosszúságának ezzel szemben rendkívül nagy hatása van a vékonyrétegek elektromos vezetésére: a P3BT 35 S cm^{-1} -es fajlagos elektromos vezetés mintegy $40\times$ akkora, mint a P3DT esetében mért érték. A vizsgált P3ATk közül a legjobb teljesítménytényezőt, $P=10 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ -t a legrövidebb oldalláncú polimer, a P3BT esetén tapasztaltuk.

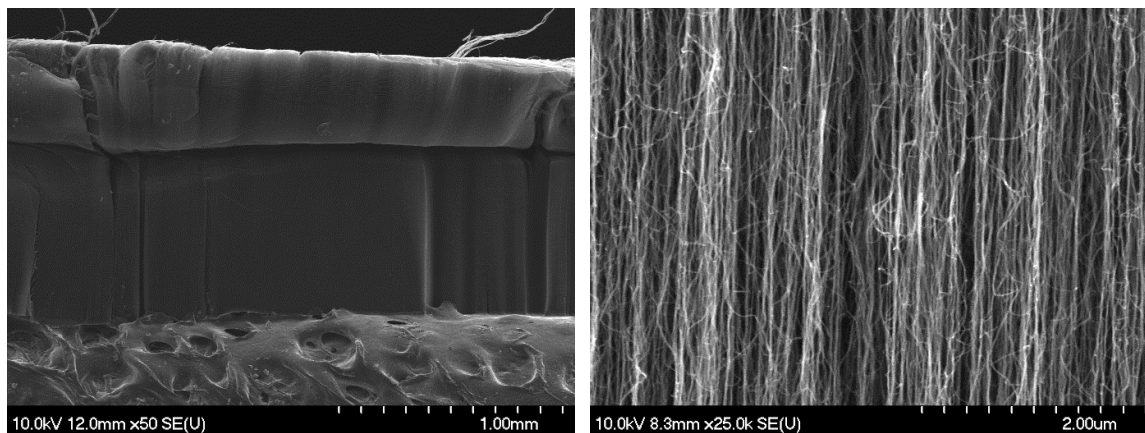
Az AgClO_4 -vel történő oxidálás során *in situ* képződő ezüst részecskék elektromos vezetéshez való esetleges hozzájárulásának felderítésére a kísérleteket a legjobb eredményeket adó P3BT esetén elvégeztük FeCl_3 oxidálószer alkalmazásával is. Az eredményeket összehasonlítva megállapítottuk, hogy sem a polimer szerkezetének, sem pedig termoelektromos tulajdonságainak változásában nincs különbség. Ezek alapján elmondható, hogy az ezüst-perkloráttal való oxidáció során kialakuló ezüstrészecskék nem vagy csak elenyésző mértékben járulnak hozzá a rétegek elektromos vezetésének javulásához. A korábban bemutatott TEM és SEM felvételek tanulságai alapján ez azzal magyarázható, hogy a reakcióban kialakuló részecskék nem formálnak összefüggő bevonatot, azok egymástól elszigetelten, távol helyezkednek el a vékonyrétegeken.

4.2. MWCNTA/vezetőpolimer-kompozitok termoelektromos tulajdonságai

A redukált állapotban rendkívül nagy Seebeck-együtthatóval rendelkező, de rossz elektromos vezető P3HT termoelektromos tulajdonságainak javítása érdekében olyan kompozitok szintézisét tűztük ki célul, melyben az alkalmazás szempontjából fontos, vertikális irányú elektromos vezetést valamilyen hozzáadott kompozitképző anyag segítségével megnöveljük. Így munkám során célul tűztük ki a P3HT beépítését makroszkopikus méretű, nagy rendezettséget mutató szénnanocső-szőnyegekbe, ily módon olyan kompozitok kialakítását, melyben a redukált polimerre jellemző nagy Seebeck-együttható és a mátrixként használt szénnanocső-szőnyeg nagy elektromos vezetése ötvöződik.

4.2.1. AZ MWCNTA-rétegek szerkezete és elektrokémiai tulajdonságai

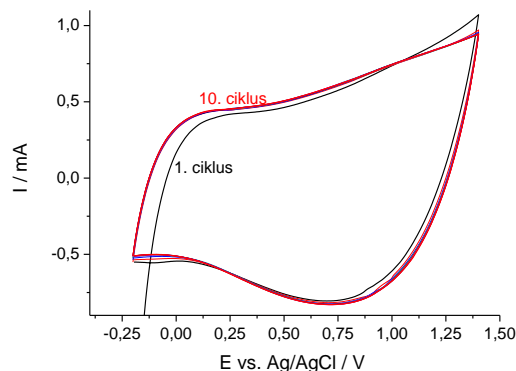
A szénnanocső-szőnyegekkel való munkát az MWCNTA-rétegek szerkezeti és elektrokémiai jellemzésével kezdtük meg.



41. ábra A munka során használt MWCNTA-ről SEM felvételek 50×-es és 25000×-es nagyítás mellett.

Ahogy a **41. ábra** látható, a felhasznált szénnanocső-szőnyegek mm-es magasságúak voltak. Már a kis nagyítású felvételen is megfigyelhető a szén nanocsövek, pontosabban az azok alkotta kötegek rendeződése, melyről a nagyobb nagyítású SEM felvétel ad bizonyítékot. Itt jól látszik, hogy az egyedi szálak döntően egymással párhuzamosan állnak. A kialakuló szerkezetben a szén nanocsövek nem vagy nem teljes felületükön tapadnak össze, nagy szabad térfogatot (a teljes térfogat ~97%-a) hagyva ezáltal a szőnyeg szerkezetben.^[48,141]

A MWCNTA-k elektrokémiai jellemzését a munka későbbi célját, azaz a MWCNTA/P3HT-kompozitok elektrokémiai előállítását szem előtt tartva végeztük. Így az oldószer kiválasztásánál a megfelelő nedvesítésen túl azt is figyelembe vettük, hogy abban jó minőségű, stabil P3HT létrehozására legyen lehetőség. Kutatócsoportunk korábbi tapasztalatai és a MWCNTA-rétegekkel végzett nedvesítési kísérletek alapján a munkát acetonitril oldószerben, 0,1 M Bu₄NClO₄ vezetőső alkalmazásával kezdtük meg.



42. ábra A MWCNTA ciklikus voltammogramja (acetonitril, 0,1 M Bu₄NClO₄, $\nu=50$ mV s⁻¹).

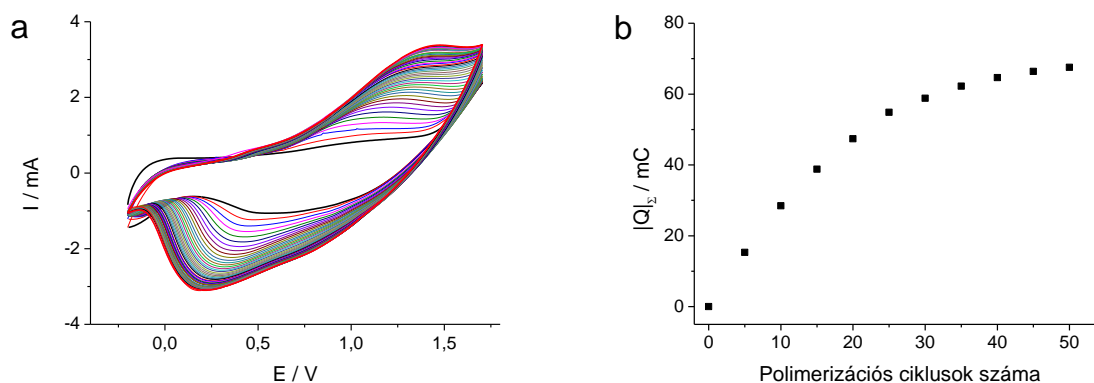
A ciklikus voltammetriás vizsgálatok során a szén nanocsövekre általánosan jellemző, döntően kapacitív viselkedést figyeltük meg. A vizsgált tartományon a rétegek stabilnak bizonyultak, azokon nem történt semmilyen irreverzibilis változás. Az első néhány ciklus során az elektroaktivitás folyamatos kiépülésével párhuzamosan buborékok képződését tapasztaltuk, amit az MWCNTA mélyebb rétegeinek átnedvesedéséhez, és a szintézis során a szerkezetben rekedt gázok távozásához rendelhetünk.

4.2.2. MWCNTA/P3HT-kompozitok elektrokémiai szintézise

Az MWCNTA-k változó alapterülete –így eltérő méretű elektroaktív felülete – miatt az elektrokémiai szintéziseket az azonos szintézis körülmények biztosítása érdekében a potenciál szabályozásával, állandó oxidációs potenciál vagy potenciodynamikus módszer segítségével hajtottuk végre. Az oldatok minden esetben acetonitril oldószerrel készültek, 0,1 M 3-hexiltiofén monomert valamint 0,1 M Bu₄NClO₄ vezetősőt tartalmaztak. Az előkísérletek tapasztalataiból kiindulva a polimerizációt megelőzően a MWCNTA-rétegeket a polimerizációs oldat-

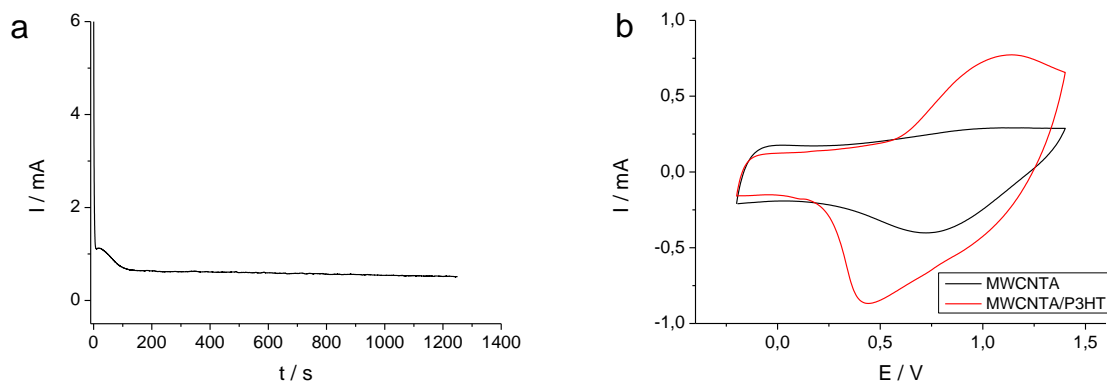
ba merítettük, majd 10 ciklikus voltammetriás ciklust futtattunk rajtuk, olyan (a polimerizációhoz képest kevésbé pozitív anódos végpontú (+1,4 V)) tartományon, melyen a monomer oxidációja még nem indul be. Fontos kiemelni, hogy ez a lépés elengedhetetlennek bizonyult a nagy kitöltöttségű kompozitok előállítása érdekében.

A potenciodynamikus polimerizációt minden esetben a katódos végpontról indítottuk. A potenciált fokozatosan növelve a voltammogram első szakaszán a szén nanocsőre jellemző kapacitív viselkedése látható. Elérve azonban a 1,5 V-ot, az áram ugrásszerű növekedését figyelhetjük meg, egészen az anódos végpontig. Az első ciklus redukciós ágán nem jelenik meg az oxidációs csúcs redukciós párja, ami valamilyen irreverzibilis folyamat lejátszódásához, jelen esetben a monomer oxidációjához rendelhető.



43. ábra MWCNTA/P3HT kompozit potenciodynamikus szintézise (0,1 M 3-hexiltiofén monomer, 0,1 M Bu₄NClO₄, acetonitril, E= -0,20 V – 1,70 V, v=50 mV s⁻¹).

A ciklusok egymás utáni futtatásakor a réteg elektroaktivitása fokozatosan növekszik. Az anódos ágon 0,5 V - 1,5 V, míg a katódos ágon 1,0V - 0,0 V között megjelenő többletáram az egyre növekvő mennyiségben leválasztott polimer oxidációjához, illetve redukációjához tartozik. Az elektroaktivitás növekedése azonban nem egyenletes ütemű: a polimerizáció előrehaladtával egyre lassul, majd egy határértékhez tart, amit az egy ciklus alatt áthaladt összes töltés változásával szemléltethetünk (**43. ábra**). A polimerizáció leállása a szénnanocső-szőnyeg megtelésével vagy inhomogén polimer növekedéssel, illetve a pórusok elzáródásával magyarázható.



44. ábra: (a) MWCNTA/P3HT kompozitok potenciosztatikus szintézise során rögzített polimerizációs görbe (0,1 M 3-hexiltiofén monomer, 0,1 M Bu_4NClO_4 , acetonitril, $E = 1,70$ V). (b) A MWCNTA és a kompozit ciklikus voltammogramja (0,1 M Bu_4NClO_4 , acetonitril).

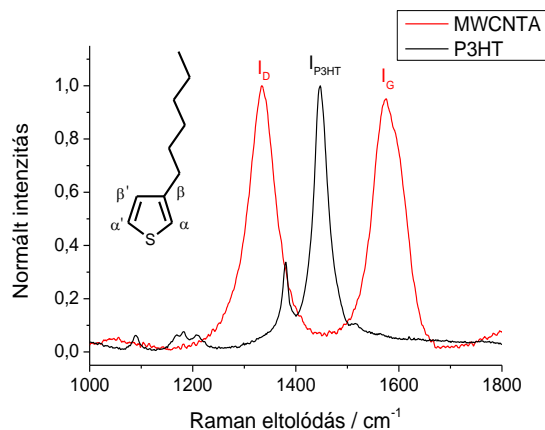
A MWCNTA/P3HT kompozitok potenciosztatikus szintézisét az előzőekkel megegyező oldatösszetételnél, a potenciodinamikus szintéziseknél anódos végpont (+1,70 V) alkalmazásával hajtottuk végre. A **44. ábra** egy ilyen szintézis áram-idő görbét mutatja be. A polimerizáció során nem tapasztaltuk a potenciodinamikus szintéziseknél felmerülő problémát, azaz a polimerizáció megállását. Látható, hogy az áram a polimerizációs kezdeti szakaszt követően egy közel állandó értékre áll be, ami a lejátszódó folyamat állandó sebességére, így a polimerréteg fokozatos, egyenletes vastagodására utal. Így a kompozitok összetételét, a beépített polimer mennyiségét egyszerűen a polimerizációs idő segítségével tudtuk szabályozni.

A polimerizáció előtt és után rögzített ciklikus voltammogramokat összehasonlítva utóbbi esetben megfigyelhető a (potenciodinamikus szintézis esetén bemutatott) polimerre jellemző redoxi csúcspár megjelenése, ami a MWCNTA töltéskapacitásának növekedéséhez vezet. Ez felveti ez ilyen kompozitok esetleges alkalmazását töltéstárolási folyamatokban, mely lehetőséget a dolgozatomban későbbi fejezetemben tárgyalok.

4.2.3. Az MWCNTA/P3HT-kompozitok összetételének jellemzése

A két különböző elektrokémiai leválasztási technikával megvalósított szintézisek között tapasztalt különbségekre (így különösen a polimerizáció potenciodinamikus körülmények között történő terminálódására) a kialakuló kompozitok eltérő szerkezete adhat magyarázatot.

Ennek felderítésére a kompozitok összetételét, illetve annak a szőnyeg belsejében, a szén nanocsövek mentén való változását Raman mikroszkópia segítségével vizsgáltuk.

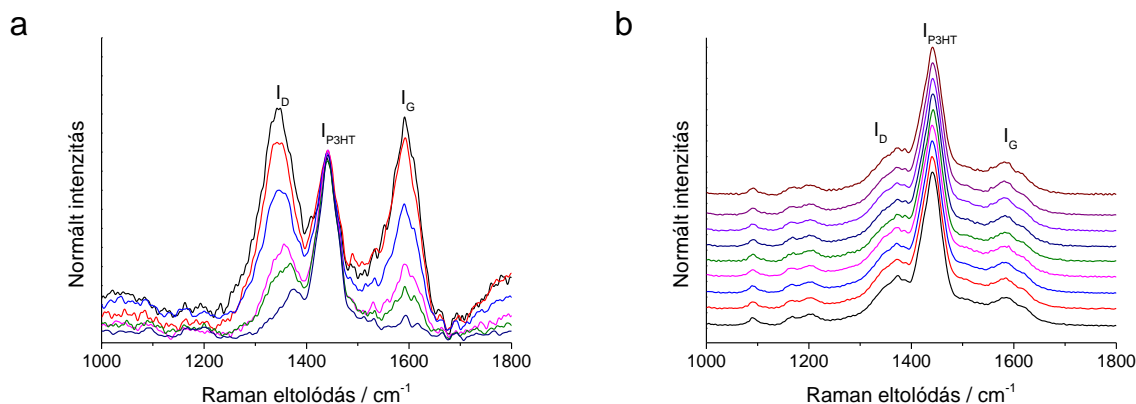


45. ábra A P3HT és a MWCNTA Raman spektruma ($\lambda=780$ nm-es (vörös) lézer fényforrás).

A kompozit alkotóelemeinek, így a szénnanocső-szőnyeg és egy erre a célra platina elektródra leválasztott P3HT Raman spektruma (**45. ábra**) az irodalomban közölt adatokkal jó egyezést mutat: a MWCNTA esetén 1334 és 1575 cm^{-1} Raman eltolódásoknál a szén nanocsövekre jellemző D (defekt) és G (grafit) rezgések, míg a polimer esetében 1448 és 1380 cm^{-1} -nél a tiofén-vázhoz rendelhető $C_{\alpha}=C_{\beta}$ és $C_{\beta}-C_{\beta'}$ vegyértéknyújtási rezgések azonosíthatók.^[130,142]

Az alkotó komponensek spektruma nem fed át, a jellemző csúcsok egymástól jól elválva jelennek meg, így a Raman spektroszkópia segítségével információt kaphatunk a kompozit összetételéről. A méréseket Raman mikroszkóp segítségével elvégezve arra is lehetőségünk nyílik, hogy a kompozit összetételét, illetve annak változását a szénnanocső-szálak mentén haladva vizsgáljuk, így nyerve kvalitatív információt a kompozit homogenitásáról. Ennek érdekében a kompozitokat a szintézist követően egy éles penge segítségével a szálak mentén (nagyjából a réteg közepén) kettéválasztottuk, majd a kompozit belsején, a szálak mentén haladva egyenletes távolságokként rögzítettük a spektrumokat.

A **46. ábra** egy-egy ilyen, jellemző spektrumsorozatot mutat be potenciodynamikus (a), illetve potenciosztatikus (b) úton készült kompozitok esetében. Megvizsgálva a kompozitok belsejében a szén nanocsövek mentén, a szőnyeg aljától tetejéig azonos távolságban ($100\text{-}150\text{ }\mu\text{m}$) rögzített Raman spektrumokat, jelentős különbség látható a két különböző módszerrel előállított kompozit között.



46. ábra (a) Egy potenciodinamikus úton, 60 polymerizációs ciklussal készült - (b) és egy potenciosztatikus úton ($t=100$ s) leválasztott MWCNTA/P3HT kompozit Raman spektrumai. Az ábrákon feltüntetett spektrumokat az 1450 cm^{-1} Raman eltolódásnál megjelenő csúcsra normáltuk. A (b) ábrán szereplő spektrumok az átláthatóság kedvéért a normálást követően el lettek tolva az y-tengely mentén.

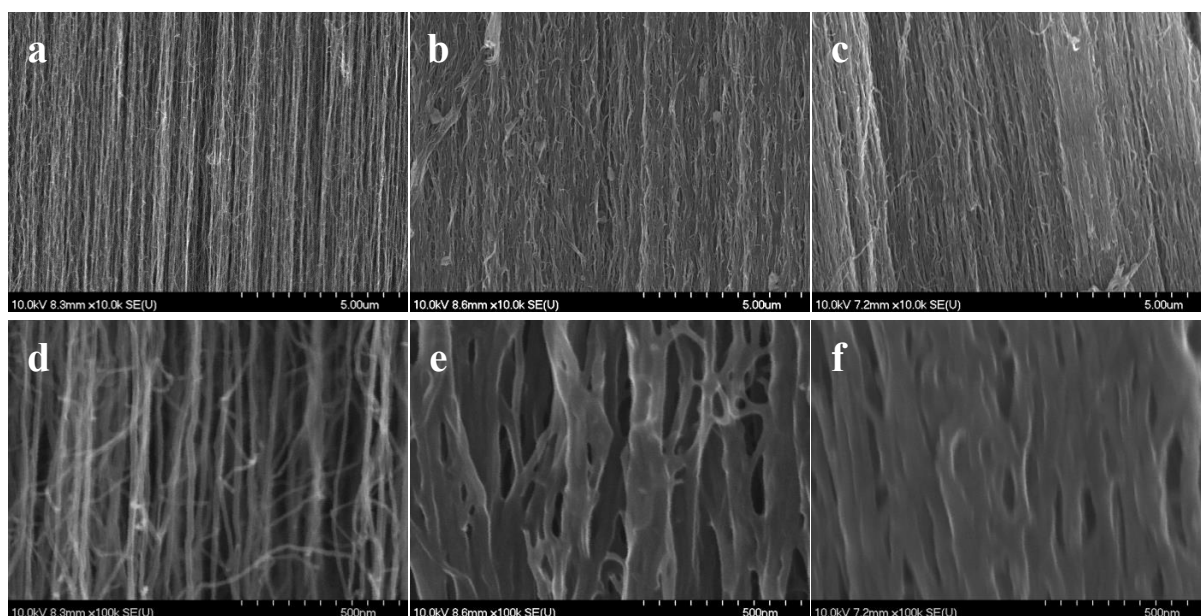
Amíg a potenciosztatikus úton előállított kompozit esetén a spektrumok egymással csaknem teljesen átfednek, addig a potenciodinamikus esetben folyamatosan változnak. A P3HT-re és az MWCNTA-ra jellemző csúcsok intenzitásának változó aránya a szén nanocsövek felületén leváló polimer mennyiségének, a polimerréteg vastagságának egyenletlenségét jelzi: amíg az MWCNTA egyik végén vastag polimer réteg válik le a szén nanocsövek felületén (nagy I_{P3HT}/I_D arány), addig a másik végén ennél jelentősen vékonyabb borítás alakul ki.

A Raman spektroszkópiás mérések alapján kijelenthető, hogy a potenciosztatikus úton készített kompozitok összetétele a réteg teljes hosszúságában állandó, míg a potenciodinamikus szintézismódszer alkalmazása inhomogén kompozit kialakulásához vezet. Ez alapján valószínűsíthető, hogy az utóbbi esetben a polymerizáció során tapasztalt folyamatosan lassuló növekedés sokkal inkább a pórusok eltömődésével, mintsem a MWCNTA réteg megtelésével magyarázható.

További kísérleteinket a termoelektromos szempontból kedvező, egyenletesen kitöltött szerkezetű kompozitokhoz vezető potenciosztatikus szintézismódszer alkalmazásával végeztük.

4.2.4. A potenciosztatikus úton előállított MWCNTA/P3HT kompozitok szerkezete

A potenciosztatikus úton előállított MWCNTA/P3HT-kompozitok Raman spektroszkópiai vizsgálata és elektrokémiai szintézise során tapasztaltak alapján elmondható, hogy (i) a kialakuló kompozitok egyenletesen kitöltöttek (ii). a polimerréteg növekedése folytonos, így a szénnanocső-szőnyeg kitöltöttsége a polimerizációs idővel szabályozható. Ezek alapján a polimerizációs időt széles tartományon (100-50000 s) változtatva vizsgáltuk a kialakuló kompozitok szerkezetét.



47. ábra (a,d) MWCNTA (b,e) potenciosztatikus úton előállított ($t=10000s$) MWCNTA/P3HT kompozit (c,f) potenciosztatikus úton előállított ($t=50000s$) MWCNTA/P3HT kompozit SEM felvételei 10000 és 100000 \times -es nagyításban.

A MWCNTA-ról készült SEM felvételeken (**47. ábra**) jól láthatók a szőnyegszerű szerkezetet kialakító, párhuzamosan álló, 15-20 nm átmérőjű szén nanocsövek. Az egyedi nanocsövek egymástól távol helyezkednek el, egy viszonylag ritka szerkezetet kialakítva, melyben megfelelően nagy térfogat áll rendelkezésre a vezető polimer leválasztására.

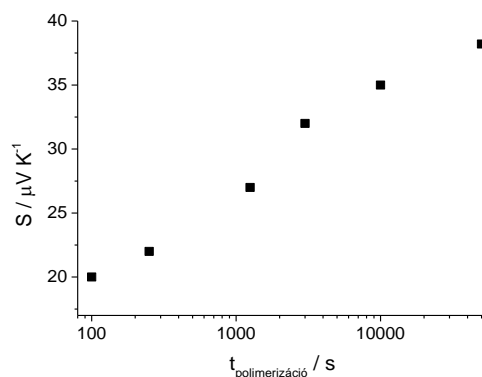
Végrehajtva az elektrokémiai polimerizációt, számottevő változások figyelhetők meg az eredeti szerkezeten. Az eredeti, párhuzamos struktúra ugyan megmarad, de a polimerizáció előrehaladtával a felvételeken az egyedi szálak jelentős megvastagodását láthatjuk, amit a szén nanocsövek esetleges összetapadása mellett a kialakuló borító réteg vastagodásának tudhatunk

be. Fontos megemlíteni, hogy a vezető polimerekre általános jellemző, karfiolszerű struktúrák megjelenése helyett a polimer sima bevonatként válik le, ami a P3HT aromás elektronrendszerre és a MWCNTA közötti kölcsönhatásnak köszönhető.^[104,143]

Megfelelően hosszú polimerizációs időt alkalmazva a szénnanocső-szőnyeg kitöltöttsége csaknem teljes: a szálak megvastagodásával (47. ábra (c),(f)) azok összetapadnak, egy folytonos polimerbevonat jön létre. Ily módon egy olyan kompozitot sikerült előállítanunk, melyben a párhuzamosan álló szén nanocsövek egyenletesen oszlanak el az összefüggő polimermátrixban.

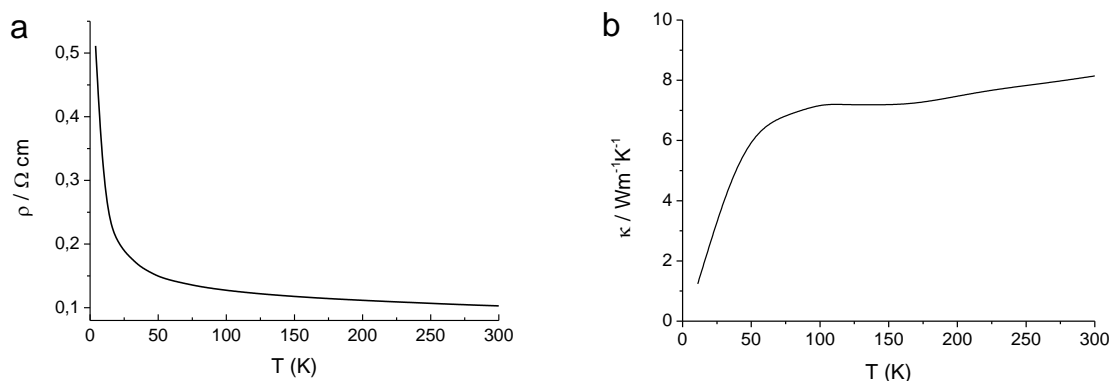
4.2.5. Az MWCNTA/P3HT-kompozitok termoelektromos tulajdonságai

A P3HT Seebeck-együtthatója redukált állapotában rendkívül nagy, irodalmi adatok alapján akár több mV K^{-1} is lehet.^[55] Ez az érték azonban nagyságrendekkel csökken a polimer oxidációja során.^[55,96] Ezért a MWCNTA/P3HT-rétegek termoelektromos teljesítménytényezőjét (Seebeck-együtthatóját és elektromos vezetését) minden esetben a polimer redukált állapotában mértük, amit az elektrokémiai szintézist követő, 1000 másodpercen át $-0,2 \text{ V}$ -on folytatott elektrokémiai redukcióval értünk el. A mért eredmények megerősítése (és polimer teljes redukciója) érdekében a Seebeck-együttható meghatározását elvégeztük a kompozitok a hidrogénáramban (125°C , 30 perc) történő redukcióját követően is, ez azonban nem okozott eltérést a mért eredményekben.



48. ábra A potenciosztatikus úton készült ($E=1,7 \text{ V}$) MWCNTA/P3HT kompozitok Seebeck-együtthatójának függése az összetételtől.

Ahogy a termoelektromos méréseket összegző **48. ábra** látható, a polimer beépítése jelentősen befolyásolja a MWCNTA termoelektromos tulajdonságait. A Seebeck-együttható a kiindulási, közel $20 \mu\text{V K}^{-1}$ értékről indulva fokozatosan nő a beépített polimer mennyiségének növekedésével. Ez a növekedés azonban elmarad a várakozásoktól – még a közel teljes kitöltöttségű, 50000 másodpercen keresztül polimerizált kompozit esetében is csak a kiindulási érték kétszeresét, közel $40 \mu\text{V K}^{-1}$ -t ér el.



49. ábra A közel teljes kitöltöttségű, potenciosztatikus úton készült ($E=1,7 \text{ V}$, $t=50000 \text{ s}$) MWCNTA/P3HT kompozit hőmérséklet-függő (a) fajlagos ellenállása (b) hővezetési tényezője.

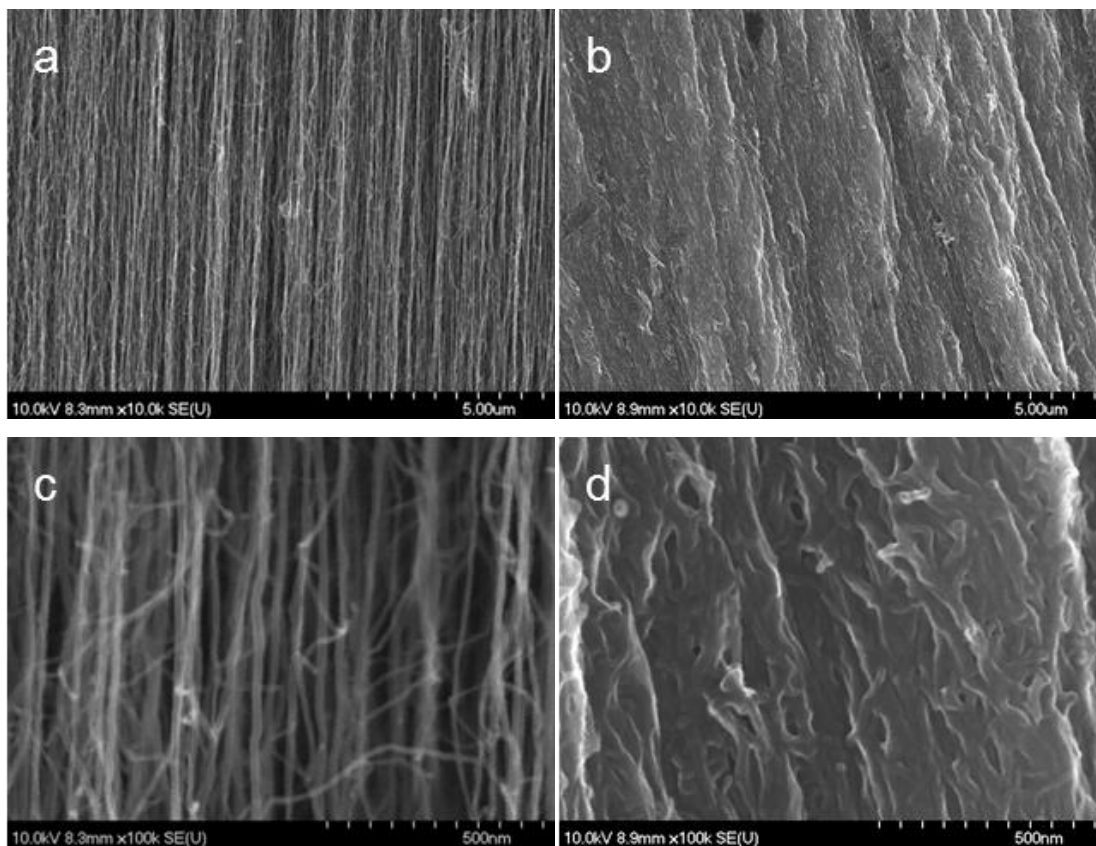
A kompozitok elektromos- és hővezetésének vizsgálata alapján elmondható, hogy azok a szálakkal párhuzamos irányban nem változnak jelentősen a kiindulási szénnanocső-szönyeghez viszonyítva. Ezt a SEM és Raman mérések korábban bemutatott eredményeivel magyarázhatjuk, ugyanis ezek alapján elmondható, hogy a polimer beépülése nem okoz jelentős változást MWCNTA eredeti szerkezetében. A legnagyobb kitöltöttség mellett kialakuló elektromos- és hővezetés értéke szobahőmérsékleten rendre 10 S cm^{-1} -nek, valamint $8 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ -nek adódott, ami jó közelítéssel megegyezik a MWCNTA-ra mértékekkel. A kialakuló legnagyobb teljesítmény-tényező így $P=1,6 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$, ami az irodalomban hasonló összetételű, de rendezetlen szerkezetű kompozit rendszerekre közölt értékek nagyságrendjébe esik, azokkal összemérhető.^[60,107-115]

A különböző hatások eredőjeként a kompozitok teljesítménytényezője a várakozásoktól elmaradó mértékben javul a kiindulási MWCNTA-hoz viszonyítva. Az ilyen szerkezetben feltevéseink szerint az alkotó komponensek rendkívül eltérő elektromos vezetése miatt nem tud nagy feszültségkülönbség kialakulni. Ezt alátámasztandó, a vizsgálatainkat kiterjesztettük egy másik polimert, a szakirodalomban vizsgált vezető polimerek közül kiemelkedő

termoelektromos tulajdonságokat mutató PEDOT-ot tartalmazó MWCNTA kompozitokra is. [52,53,59]

4.2.6. MWCNTA/PEDOT kompozitok szintézise, termoelektromos tulajdonságai

Az MWCNTA/PEDOT kompozitok szintézisét a P3HT tartalmú kompozitokhoz hasonlóan, elektrokémiai úton hajtottuk végre. A szintézisek során minden esetben 0,01 M EDOT monomert és 0,1 M Na-PSS-t tartalmazó vizes oldatokat használtunk. Az MWCNTA/PEDOT-PSS kompozitok elektrokémiai szintézisét mind potenciodynamikus, mind potenciosztatikus körülmények között elvégeztük. A MWCNTA/P3HT kompozitok esetében tapasztaltakhoz hasonlóan ebben az esetben is a potenciosztatikus eljárás vezetett összefüggő, folytonos kitöltöttséghez. Így szintéziseinket +800 mV állandó potenciálon végeztük. A kompozitok összetételét az áthaladt töltés mennyiségével, azaz a polimerizációs idővel szabályoztuk.



50. ábra (a,c) MWCNTA (b,d) potenciosztatikus úton előállított ($E=800$ mV, $t=50000$ s) MWCNTA/PEDOT-PSS kompozit SEM felvételei 10000 és 100000 \times -es nagyításban.

Megfelelően hosszú polimerizációs időt alkalmazva ebben az esetben is az egyedi szálak jelentős megvastagodása, összetapadása figyelhető meg (**50. ábra**). A kialakuló szerkezetben már csak elvétve figyelhetők meg a szálak között rések, üregek, azokban összefüggő polimerfázis alakul ki. A MWCNTA/PEDOT-PSS kompozitok termoelektromos tulajdonságainak vizsgálata a P3HT-tartalmú kompozitokhoz nagyon hasonló eredményre vezet: a kompozitok Seebeck-együtthatója ugyan valamelyest nő a beépített polimer mennyiségével, a legnagyobb érték azonban ebben az esetben is messze elmarad a redukált polimerre jellemző értéktől, ez esetben is $40 \mu\text{V K}^{-1}$ körül ($42 \mu\text{V K}^{-1}$) alakul.

4.2.7. Következtetések II.: MWCNTA-kompozitok termoelektromos tulajdonságai

Ahogy a fejezetben bemutattam, sikerrel valósítottunk meg makroszkópikus méretű MWCNTA/vezető polimer (P3HT, PEDOT) kompozitok szintézisét egylépéses, elektrokémiai úton. A MWCNTA-t munkaelektrodként alkalmazva vizsgáltuk az alkalmazott elektrokémiai eljárás, így a potenciodynamikus, illetve a potenciosztatikus szintézismódszerek hatását a képződő polimer összetételére és szerkezetére. Míg előbbi esetben a kompozit összetétele rosszul szabályozható, utóbbi esetén a leváló polimerréteg egyenletes növekedését tapasztaltuk az egyedi szénnanocső-szálak felületén. A szintézis idejének – így az átvitt töltés – változtatásával a kompozit összetétele jól szabályozható, megfelelően hosszú szintézis esetén elérhető a MWCNTA szerkezetének közel teljes kitöltése.

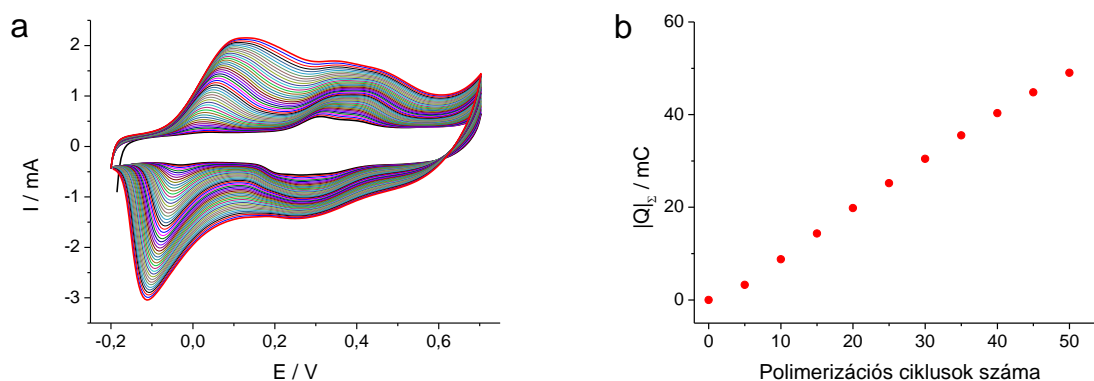
A MWCNTA-alapú kompozitok összetételüggő termoelektromos tulajdonságait vizsgálva mind P3HT, mind PEDOT polimerek esetén a Seebeck-együttható növekedését tapasztaltuk. A Seebeck-együttható értéke azonban a MWCNTA teljes kitöltöttsége esetén is lényegesen elmarad a redukált állapotú polimereket jellemző irodalmi adatoktól. A két különböző polimerrel végzett vizsgálatok alapján elmondható, hogy ebben az elrendezésben csak részben valósul meg a termoelektromos alkalmazás szempontjából fontos paraméterek kedvező összegződése, még nagyobb mennyiségű polimer esetén is a szénnanocső-szőnyeg tulajdonságai dominálnak. A szakirodalomban megjelent korábbi munkák, melyek során a polimer mátrixban véletlenszerűen elosztatott szénnanocsőveket tartalmazó, rendezetlen szerkezetű kompozitokat vizsgáltak, hasonló eredményekre vezettek. Ezek tanulságai a mi eredményeinkkel kiegészítve az ilyen kompozitok termoelektromos áramtermelésben való alkalmazhatóságának korlátozottságát sugallják.

4.3. MWCNTA/vezetőpolimer-kompozitok töltéstárolási sajátságai

Szem előtt tartva a szénnanocső-szőnyegek nagy elektroaktív felületét, valamint a vezető polimerek szakirodalomban jól ismert pszeudokapacitív tulajdonságait, a MWCNTA-vezető polimer hibridek egy másik lehetséges alkalmazási területét a töltéstárolási folyamatok jelenthetik.^[144,145] Ahogy az előző fejezetben bemutatottam, a vezető polimer beépítése nagymértékben megnöveli a szénnanocső-szőnyeg kapacitását (**44. ábra**). Így korábbi, szintézisek során nyert tapasztalatainkra alapozva vizsgálatainkat kiterjesztettük a kompozitok ezen sajátságainak felderítésére is. Dolgozatomban az ezen a téren kiemelkedő teljesítményű, polianilin (PANI) tartalmú kompozitok töltéstárolási sajátságainak vizsgálatát mutatom be.

4.3.1. MWCNTA/PANI-kompozitok elektrokémiai szintézise

Az MWCNTA/PANI-kompozitok szintézisét az előzőekhez hasonlóan, elektrokémiai úton valósítottuk meg, 0,2 M anilin monomert tartalmazó 0,5 M-os kénsav oldatban. A korábban bemutatott tiofén alapú polimerekkel szemben – mind szakirodalmi adatok, mind kutatócsoportunk korábbi tapasztalatai szerint – a PANI elektrokémiai szintézisekor a potenciodynamikus elektrokémiai polimerizáció vezet jó minőségű, jól vezető réteg kialakulásához, így munkám során én is ezt a módszert alkalmaztam.



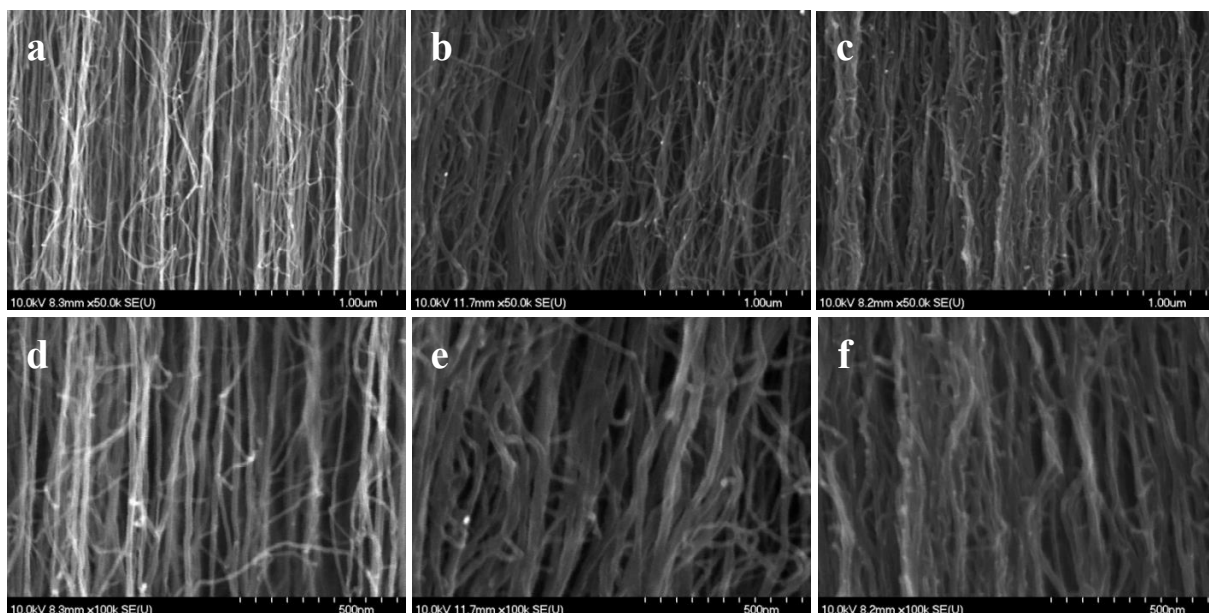
51. ábra MWCNTA/PANI-kompozit potenciodynamikus szintézise 0,2 M anilint tartalmazó 0,5 M-os H_2SO_4 oldatban ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, 50 ciklus).

Ahogy az **51. ábrán** is látható, a potenciodinamikus szintézis során a rétegek elektroaktivitása folyamatos növekszik – szemben a P3HT tartalmú kompozitok elektrokémiai szintézise során tapasztaltakkal (**43. ábra**). A polimerizáció kezdeti szakaszában megfigyelhető a PANI-ra jellemző, jól elkülöníthető 2-2 oxidációs és redukciós lépés, melyek azonban a ciklusszám növekedésével egybeolvadnak. A polimerizáció előrehaladtával a redukciós és oxidációs csúcsok egyre távolodnak egymástól, ami a redoxi átalakítás egyre nagyobb gátoltóságára utal. Ennek oka a polimer réteg vastagodása, ami a belsőbb rétegek egyre növekvő hozzáférhetetlenségéhez, az ioncsere és oldószer-mozgás fokozódó gátoltságához vezet. Fontos azonban hangsúlyozni, hogy szemben a tiofénalapú monomerek esetén tapasztaltakkal, ebben az esetben a kompozitok elektroaktivitása folyamatosan nő. Így a kompozitok összetétele jól szabályozható a polimerizációs ciklusok számával.

4.3.2. MWCNTA/PANI-kompozitok szerkezetének vizsgálata

A kompozitokról készült SEM felvételeken sok hasonlóságot fedezhetünk fel mind a MWCNTA/P3HT, mind a MWCNTA/PEDOT kompozitokkal: a polimerizáció előrehaladtával az egyedi szénnanocső-szálak megvastagodását, majd összetapadását figyelhetjük meg. Lényeges különbség azonban, hogy a szálak vastagodása ebben az esetben nem egyenletes, a vastag polimer borítású szálak mellett itt az eredeti MWCNTA szerkezetre jellemző csöveket is megfigyelhetünk. A polimer leválása tehát kedvezményezett azokon a területeken, ahol valamilyen oknál fogva (pl. hibahelyeken, pl. amorf szén lerakódásokon) korábban már kialakult egy vékony polimer bevonat, amit a PANI autokatalitikus polimerizációs mechanizmusával magyarázhatunk.^[146,147]

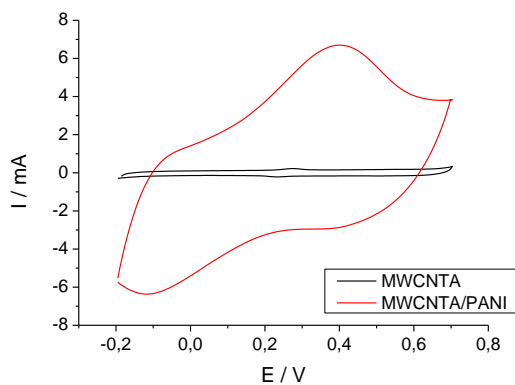
A különböző összetételű kompozitokról készült felvételeken jól látszik, hogy a polimerizációs ciklusok számának növelésével a szén nanocsövek felületén leváló PANI-réteg egyre vastagodik. Ez megerősíti az elektrokémiai szintézisek során levont következtetéseket, azaz, hogy a kompozitok összetétele jól szabályozható a polimerizációs ciklusok számával.



52. ábra Két nagyítás mellett ($50000\times$ és $100000\times$) készített SEM felvételek a (a, b) MWCNTA-ról (b, e) 200 polimerizációs ciklussal (c, f) 500 polimerizációs ciklussal készült MWCNTA/PANI-kompozitról.

4.3.3. MWCNTA/PANI-kompozitok töltéstárolási tulajdonságai

A különböző összetételű MWCNTA/PANI-kompozitok összetételfüggő töltéstárolási tulajdonságait (töltéskapacitását) ciklikus voltammetria segítségével vizsgáltuk, majd galvanosztikus feltöltés-kisütés kísérletek segítségével számszerűsítettük.



53. ábra A csupasz MWCNTA-, illetve az 500 polimerizációs ciklussal készült MWCNTA/PANI-kompozit esetében 0,5 M-os H_2SO_4 oldatban rögzített ciklikus voltammogramok ($\nu=100 \text{ mV s}^{-1}$).

Ugyanazon MWCNTA-réteg elektrokémiai viselkedését ciklikus voltammetria segítségével vizsgálva polimerizáció előtt, illetve azt követően a voltammogramokon jelentős változásokat láthatunk (**53. ábra**). Az MWCNTA saját, döntően kapacitív elektrokémiai viselkedésére szuperponálódva a kompozit esetében megfigyelhetjük a polimer redoxi átalakítására jellemző oxidációs és redukciós csúcsokat, ami a teljes ciklus során áthaladt töltés többszörösére való növekedéséhez vezet.

A kompozitok kapacitásának számszerűsítésére állandó árammal végrehajtott feltöltés-kisütési kísérleteket végeztünk. A MWCNTA-k eltérő mérete miatt az így kapott eredményeket minden esetben a polimer tömegére normáltuk, melyet a polimerizációs töltésből, a következő képlet segítségével, 3 monomeregységenként egy szulfát ellenion beépülését feltételezve számoltunk (ahol $F=96485 \text{ C mol}^{-1}$ a Faraday állandó):^[148]

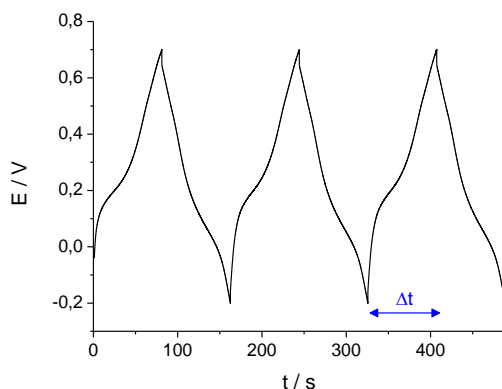
$$m = \frac{Q_{\text{pol}}}{2F} \cdot (M_{\text{anilin}} - 2 + \frac{1}{3} M_{\text{szulfát}}) \quad (8)$$

A képletben a vezető polimerek szintéziséről a dolgozatomban bevezetőjében írottakat vettük figyelembe, azaz, hogy minden új monomer kapcsolódása 2 elektronos oxidációs folyamat, amit 2 proton leadása követ.

A feltöltési-kisütési kísérleteket a ciklikus voltammetriás mérésekkel azonos, -0,2 V – +0,7 V tartományon végeztük. A mérések során mindig több, egymást követő feltöltés-kisütés ciklust futtattunk, melyek közül minden esetben a harmadik ciklus eredményeit vettük alapul a kiértékeléshez (a feltöltési és kisütési szakaszokra kapott eredményeket átlagolva). A kompozitok fajlagos kapacitását a következő képlet segítségével számoltuk:

$$C_{\text{SP}} = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta E} \quad (9)$$

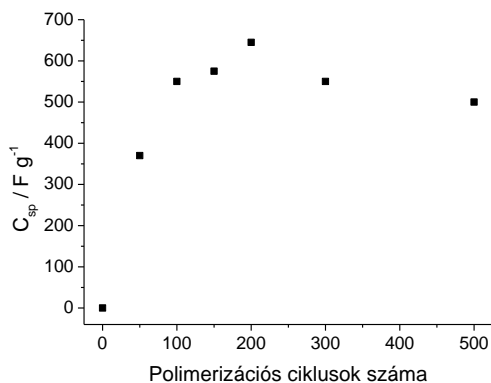
ahol I az alkalmazott áramerősség, Δt az idő, ami alatt a vizsgált elektród potenciálja az egyik végpontról indulva eléri a másik végpontot, m a polimer tömege, ΔE pedig a potenciáltartomány nagysága, ebben az esetben 0,9 V.



54. ábra 500 polimerizációs ciklussal készült MWCNTA/PANI-kompozit jellemző feltöltés-kisütési görbéje ($|I|=1 \text{ A g}^{-1}$).

Egy a kompozitokra jellemző feltöltési-kisütési kísérlet eredményét mutatja be az **54. ábra**, 3 egymást követő ciklust ábrázolva. A görbék feltöltési, illetve kisütési ága egyaránt 3 szakaszra osztható. Ezek közül a kisebb meredekségű (abszolút értékét tekintve) középső szakasz a lejátszódó Faraday folyamathoz, azaz a vezető polimer oxidációjához (redukciójához), míg azt megelőző illetve azt követő szakaszok az eredeti és a Faraday folyamat során átalakult elektrokémiai kettősréteg feltöltéséhez (kisütéséhez) rendelhetők.

A beépített vezető polimer hatásának felderítésére különböző polimerizációs ciklusszámmal készült kompozitok esetén hasonló méréseket végeztünk, melyek eredményeit a következő, **55. ábra** összegzi.

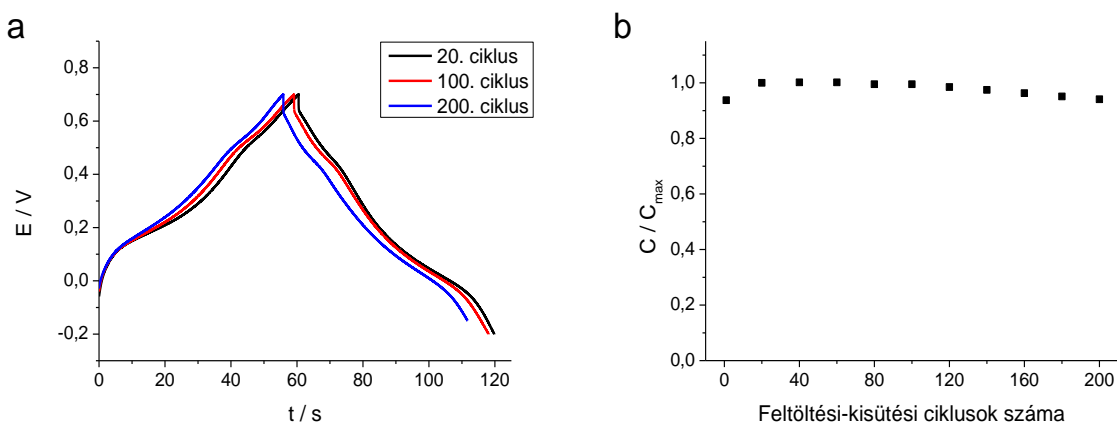


55. ábra A MWCNTA/PANI-kompozitok polimer tömegre normált fajlagos kapacitásának függése az összetételtől ($|I|=1 \text{ A g}^{-1}$).

Az eredmények alapján elmondható, hogy a kompozitok polimer tömegre normált kapacitása (melyet a MWCNTA hozzájárulásával korrigáltuk) kezdetben folyamatosan nő a polimerizációs ciklusok számával, 200 ciklusnál maximumot ér el, majd csökkenni kezd (**55. ábra**). Ennek oka, hogy a szerkezet egyre nagyobb mértékű kitöltésével a polimer egyes részeihez történő ion- és oldószermozgás egyre gátoltabbá válik, így a csökken azok hozzájárulása.

A 200 polimerizációs ciklusnál elért maximális, 650 F g^{-1} fajlagos kapacitás érték vetekszik a szakirodalomban korábban, hasonló rendszerekre közölt értékekkel.^[144,145] Fontos azonban hangsúlyozni, hogy ebben az esetben ezt makroszkopikus, mm-es nagyságú mintákon sikerült elérnünk. Ebből kifolyólag, a polimer tömege helyett a rétegek geometriai felületére normalva $1\text{-}3 \text{ F cm}^{-2}$ közötti értékek adódnak, messze meghaladva a hasonló, de mikrométeres nagyságrendbe eső magasságú rendszerekre meghatározottakat.^[149-151]

A legnagyobb fajlagos kapacitású kompozit stabilitását hosszú távú mérések segítségével vizsgáltuk: 200 egymást követő feltöltési-kisütési ciklust futtatva követtük a kapacitás változását (**56. ábra**).



56. ábra (a) 200 polimerizációs ciklussal készült MWCNTA/PANI egymást követő feltöltés-kisütési ciklusai (b) a kapacitás változása 200 egymást követő feltöltés-kisütési ciklus során.

A hosszú távú mérések kezdeti szakaszában, az első körülbelül 20 ciklus során a kompozitok aktiválódását, így a kapacitás kismértékű, de folyamatos növekedését figyeltük meg. Ezt követően némi irreverzibilitás figyelhető meg, a kapacitás enyhe csökkenése látható. A 200 ciklust követően a kapacitás csökkenése azonban csupán közel 5% az aktiválódást kö-

vető, maximális értékhez viszonyítva, ami a MWCNTA/PANI-kompozitok stabilitását igazolja.

4.3.4. Következtetések III.: MWCNTA alapú kompozitok töltéstárolási tulajdonságai

Az elektroaktivitás MWCNTA/vezetőpolimer-kompozitok esetében tapasztalt nagymértékű növekedésre alapozva vizsgáltuk ezen kompozitok töltéstárolási sajátságait. Megállapítottuk, hogy a MWCNTA/PANI-kompozit esetében a korábbi, tiofénalapú polimerek esetében (P3HT, PEDOT) tapasztaltakkal szemben a potenciodynamikus szintézis alkalmazásával a szálak mentén állandó, a polimerizációs ciklusok számával – így az átvitt töltéssel – jól szabályozható összetételű kompozit előállítására nyílik lehetőség. Megfelelően hosszú szintézis (nagy számú polimerizációs ciklus) esetén elérhető a MWCNTA szerkezetének közel teljes kitöltése.

A kompozitok töltéstárolási kapacitását galvanosztatisztikus feltöltés-kisütési vizsgálatokkal meghatározva megállapítottuk, hogy az a beépített polimer mennyiségével maximum görbe szerint változik. A 200 ciklusnál elért 650 F g^{-1} fajlagos kapacitás összemérhető a szakirodalomban korábban, hasonló rendszerekre közölt értékekkel. A kompozitok geometriai felületére normálva $1\text{--}3 \text{ F cm}^{-2}$ közötti kapacitás érték adódik, ami meghaladja a hasonló rendszerekre meghatározott értékeket, kihangsúlyozva, hogy ebben az esetben makroszkopikus, mm-es nagyságú mintákon sikerült elérnünk a korábban mikrométeres méretű rétegeken megállapítottakkal vetekedő fajlagos kapacitás értékeket.

5. Összefoglalás

Doktori munkám során két alapvetően eltérő módszert vizsgáltunk meg a vezető polimerek termoelektromos alkalmazása során felmerülő általános probléma, azok rossz elektromos vezetésének kiküszöbölésére. Mindkét esetben olyan 1 dimenziós szerkezetek kialakítását tűztük ki célul, melyek a polimerek hővezetésének és Seebeck-együtthatójának jelentős befolyásolása nélkül növelik annak elektromos vezetését. A modell vegyületcsaládként választott P3ATk esetében a molekuláris (alkiloldallánc hossza) és a szupramolekuláris szerkezet termoelektromos tulajdonságokra gyakorolt hatását követtük nyomon. Munkám során vizsgáltuk továbbá makroszkopikus méretű, nagy rendezettséget mutató szénnanocső-szőnyeg/vezető polimer kompozitok termoelektromos tulajdonságait, illetve töltéstárolási sajátságait.

Doktori munkám legfontosabb eredményei a következő pontokban foglalhatók össze:

1. Munkám során megvalósítottuk különböző alkiloldallánc hosszúságú P3AT-k szintézisét és átkristályosítását kloroform/anizol oldószerek elegyében. A butil-, vagy annál hosszabb csoportot tartalmazó P3AT-k esetén nanoszálak szerkezet kialakulását tapasztaltuk, amit mind spektroszkópiai (UV-látható spektroszkópia), mind elektronmikroszkópiai (TEM) úton igazoltunk. A nanoszálak szerkezetű polimerek oldatait szilárd hordozóra szárítva azokból a nanoszálak véletlenszerű elrendeződésével hálószerű struktúra kialakulását figyeeltük meg. A P3AT vékonyrétegek redoxireakcióba lépnek nitrobenzolban oldott ezüst(I)-ionokkal, mely során a polimerek oxidálódnak, amit ezüstrészecskék leválása követ. A reakció sebessége, valamint a polimerek oxidációs állapota (így elektromos vezetése) is nő az oxidálószer koncentrációjával.
2. A P3AT vékonyrétegek oxidációja során az elektromos vezetékük nő, míg Seebeck-együtthatójuk egy határértékhez tartva csökken az oxidációs állapot növekedésével párhuzamosan. A két hatás eredőjeként a polimerek teljesítmény-tényezője minden oxidálószer koncentráció esetén telítési görbe jellegűnek adódott a reakcióidővel. Nagyobb oxidálószer koncentráció (és ebből kifolyólag a polimerek nagyobb oxidáltsági foka) nagyobb termoelektromos teljesítménytényező kialakulásához vezet, amit – a Seebeck-együttható viszonylagos állandósága mellett – döntően a kialakuló jobb elektromos vezetés határoz meg. A

nem átkristályosított P3HT termoelektromos tulajdonságait vizsgálva megállapítottuk, hogy a nanoszálak szerkezet kialakulása nincs hatással a Seebeck-együttható értékére, de jobb elektromos vezetés és ebből kifolyólag nagyobb teljesítménytényező kialakulásához vezet. A P3AT-k termoelektromos tulajdonságai jelentősen javulnak az átkristályosítás, a nanoszálak szerkezet kialakítása révén.

3. Az oldallánc rövidülésével a polimer láncok közelebb kerülnek egymáshoz, ami jobb elektromos vezetés kialakulásához vezet, míg a Seebeck-együttható értéke csaknem független attól. A vizsgált P3AT-k közül a legjobb teljesítmény-tényezőt, $P \sim 10 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ -t a legrövidebb oldalláncú polimer, a P3BT esetén mértünk. Az AgClO_4 és FeCl_3 oxidálószerke hatását összehasonlítva a P3BT esetén vizsgálva megállapítottuk, hogy sem a polimer szerkezetének, sem pedig termoelektromos tulajdonságainak változásában nincs különbség. Ezek alapján elmondható, hogy az ezüst-perkloráttal való oxidáció során kialakuló ezüstreszecskek nem, vagy csak elenyésző mértékben járulnak hozzá a rétegek elektromos vezetésének javulásához.

4. Makroszkopikus méretű MWCNTA/vezetőpolimer kompozitokat állítottunk elő elektrokémiai úton. A polimerizáció során alkalmazott potenciáltartományon a MWCNTA-rétegek stabil, kapacitív viselkedést mutatnak. A MWCNTA/P3HT-kompozitok potenciodynamikus szintézise során a polimer egyenetlenül növekszik az egyedi szénnanocsövek felületén, és a leválasztott polimer mennyisége, így a szerkezet kitöltöttsége nem szabályozható tetszőlegesen. Ezzel szemben potenciosztatikus elektrokémiai szintézist alkalmazva a réteg folyamatos növekedését tapasztaltuk. A kompozit szerkezetét megvizsgálva megállapítottuk, hogy a kialakuló polimer bevonat egyenletes vastagságú, homogén az egyedi nanocsövek mentén. A kompozitokról készült SEM felvételek alapján elmondható, hogy azok összetétele a polimerizáció idejével, így az átvitt töltés mennyiségével jól kontrollálható. Megfelelően hosszú szintézisidőt alkalmazva a MWCNTA csaknem teljes kitöltöttsége is elérhető.

5. A potenciosztatikus elektrokémiai eljárással előállított MWCNTA/P3HT-kompozitok összetételüktől függő termoelektromos tulajdonságait vizsgálva a Seebeck-együttható mérsékelt növekedését tapasztaltuk a szénnanocső-szőnyeg kitöltöttség növekedésével. A Seebeck-együttható értéke azonban a MWCNTA teljes kitöltöttsége esetén is jelentősen elmarad a redukált állapotú polimereket jellemző irodalmi adatoktól. Egy másik polimer, a PEDOT használatával megismételt kísérletek (így a szintézis körülmények optimalizálása, valamint a

kompozitok szerkezetének spektroszkópai és elektronmikroszkópai vizsgálata) hasonló eredményre vezettek, ami alapján megállapítható, hogy ebben az elrendezésben csak részben valósul meg a termoelektromos alkalmazás szempontjából fontos paraméterek (elektromos vezetés, Seebeck-együttható) kedvező összegződése, még nagyobb polimer mennyiségek esetén is a szénnanocső-szőnyeg tulajdonságai dominálnak.

6. A MWCNTA-rétegek elektroaktivitásának elektrokémiai polimerizáció során tapasztalt nagymértékű növekedéséből kiindulva MWCNTA/PANI-kompozitokat állítottunk elő potenciodynamikus elektrokémiai polimerizáció útján, és vizsgáltuk azok töltéstárolási sajátságait. A polimerizáció során az elektroaktivitás folyamatos növekedését tapasztaltuk, ami a SEM felvételek alapján a szénnanocső-szőnyeg kitöltöttségének folyamatos növekedésével jár együtt. Galvanosztikus feltöltés/kisütési mérések során a MWCNTA/PANI-kompozitok fajlagos töltéskapacitásának jelentős változását figyeltük meg a polimerizációs ciklusok, így a leválasztott polimer mennyiségével. A kompozitok polimer tömegre normált fajlagos kapacitása a szénnanocső-szőnyeg közepes kitöltöttsége mellett maximális értéket (650 F g^{-1}) vesz fel, amely összemérhető a szakirodalomban eddig közölt értékekkel. Fontos azonban hangsúlyozni, hogy ebben az esetben ezt makroszkopikus, mm-es nagyságú mintákon sikerült elérnünk. Ebből kifolyólag, a polimer tömege helyett a rétegek geometriai felületére normálva $1\text{-}3 \text{ F cm}^{-2}$ közötti értékek adódnak, messze meghaladva a hasonló, de mikrométeres nagyságrendbe eső magasságú rendszerekre meghatározottakat.

6. Summary

A major drawback of conducting polymers in thermoelectric applications is their usually low electrical conductivity in their neutral form. During my doctoral work we have investigated two fundamentally different methods to overcome this barrier. Both of these aimed the formation of 1 dimensional nanostructures, in which the electrical conductivity is enhanced without any severe influence on the thermal conductivity and the Seebeck coefficient. As a model system, poly(3-alkylthiophene)s (P3ATs) were prepared and the effect of both molecular (alkyl side chain length) and supramolecular (nanofibrillar morphology) parameters on their thermoelectric properties was investigated systematically. Furthermore, we have studied the thermoelectric and charge storage properties of macroscopic multiwalled carbon nanotube array (MWCNTA) – conducting polymer composites.

The most important results of the dissertation can be summarized in the following points:

1. Polythiophene and P3ATs with different side-chain length were prepared by oxidative chemical polymerization, and subsequently recrystallized in an anisole/chloroform mixture. Polymers having butyl- or longer alkyl side chains were successfully recrystallized to a nanofibrillar structure, as confirmed by both spectroscopic (UV-Vis spectroscopy) and electronmicroscopic (TEM) measurements. By drop-casting the polymer solutions on solid substrates, formation of a self-assembled networks of P3AT nanofibers was experienced, with an intimate electronic contact among the individual nanofibers. All polymers react with Ag(I)-ions, dissolved in nitrobenzene solvent. In this redox reaction the polymer gets oxidized, while silver nanoparticles are formed. Increasing oxidant concentration leads to a rise in both the reaction rate and the doping level (and hence the electrical conductivity) of the polymer.
2. During the oxidation of the P3ATs, electrical conductivity increases with the doping level, while the Seebeck coefficient ceases to a minimum value. As a result, increase of the doping level (varied by the reaction time) leads to a broad maximum in the power factor (which describes the thermoelectric performance). The power factor showed a monotonous rise with the oxidant concentration (and therefore with the doping level of the polymers), mostly dictated by the increased electrical conductivity (and the more or less constant Seebeck

coefficient) of the heavily doped polymers. The nanofibrillar structure has no effect on the Seebeck coefficient, but leads to an enhanced electrical conductivity, rooted in the improved charge carrier mobility compared to those of the bulk polymers. Recrystallization of P3ATs therefore results in better thermoelectric properties.

3. While the Seebeck coefficient was totally independent from the length of the alkyl side chain, shorter chains lead to more closely packed structures and enhanced electrical conductivity. The highest thermoelectric power factor, $P=10 \mu\text{WK}^{-2}\text{m}^{-1}$ was achieved for the heavily doped P3BT nanofibers. Effect of the dopant's nature was also investigated. No significant difference was found by comparing the thermoelectric power factor of the Fe^{3+} and Ag^+ doped P3BTs. Upon this, we conclude that the silver nanoparticles, formed in the redox reaction, has no, or just slight contribution to the enhanced electrical conductivity.

4. Electrochemical polymerization methods were employed to prepare macroscopic MWCNTA/conducting polymer composites. The MWCNTAs showed stable, capacitive electrochemical behaviour in the applied potential window. Uneven growth of the polymer was experienced during the potentiodynamic synthesis of MWCNTA/P3HT composites, making this method inappropriate to control the composition and morphology of the hybrids. Contrarily, continuous growth of the P3HT was achieved by employing slow potentiostatic electropolymerization. Our studies on the structure of this latter composite revealed the formation of a uniform P3HT coating with constant thickness on the individual carbon nanotubes from the top to the bottom of the MWCNT structure. Electron microscopic images (SEM) proved, that the composition of the hybrids can be fine-tuned by the polymerization time, and hence by the transferred charge. By applying the sufficiently long polymerization time, a compact hybrid structure was formed.

5. Thermoelectric studies on potentiostatically prepared MWCNTA/P3HT hybrids revealed a slight increase in the Seebeck coefficient with the gradually increasing polymer amount. Although by completely filling the carbon framework, a quasi-bulk CP-phase was formed, the high Seebeck coefficient (characteristic for bulk P3HT) was not observed in the hybrid configuration. Similar experiments (optimization of the polymerization method, investigation of the structure of the composite), performed with another polymer (PEDOT), led to very similar results. Upon these observations, we conclude that there is only a slight synergism

between the high Seebeck coefficient of the polymer and the high electrical conductivity of the MWCNTA. In such hybrids the carbon component dominates the thermoelectric properties even at higher polymer loadings.

6. Based on the significant increase in the charge capacitance of the MWCNTAs upon the polymer infiltration, experienced during the preparation of the former hybrids, MWCNTA/PANI composites were prepared by potentiodynamic electropolymerization and their charge storage properties were examined. Continuous growth of the polymer coating was experienced during the polymerization. The SEM measurements showed the gradual filling of the gaps among the individual nanotubes in the MWCNTA structure by the number of the polymerization cycles. Galvanostatic charge-discharge measurements were conducted to determine the specific capacitance of the hybrids. At a moderate polymer loading the specific capacitance (normalized to the mass of the deposited polymer) of the composites show a maximum value (650 F g^{-1}), which is comparable to the values reported earlier in the literature. However, it is importance to notice that in our case this result was achieved by preparing *macroscopic* samples. This fact can be quantified by calculating capacitance values, normalized by the geometrical surface area of the electrode. The obtained extraordinary high values ($1\text{-}3 \text{ F cm}^{-2}$) are much larger compared to those usually reported for conducting polymer/nanocarbon hybrids.

7. Irodalomjegyzék

- [1] Hevesi, I.; *Elektromosság* Nemzeti Tankönyvkiadó Rt.; **1998**, 397-404.
- [2] Hawkins, N.; *Hawkins Electrical Guide, Number One* Theo. Audel & Co.; **1914**, 95.
- [3] Yang J., Caillat T.; *MRS Bulletin* **2006**, 31 (3) 224-229.
- [4] Riffat S. B., Ma X.; *Applied Thermal Engineering* **2003**, 23 (8) 913-935.
- [5] Rowe, D. M.; *CRC Handbook of THERMOELECTRICS* CRC Press; **1995**, 1-82
- [6] N Cusack and P. K.; *Proceedings of the Physical Society* **1958**, 72 (5) 898.
- [7] Carnot, S., Thurston R. H., Carnot R. H., Thomson W.; *Reflections on the motive power of heat* John Wiley & Sons; **1897**, 37-126.
- [8] Wright S. E.; *Renewable Energy* **2004**, 29 (2) 179-195.
- [9] Shakouri A., Suquan Li; *18th International Conference on Thermoelectrics* **1999**, 402-406.
- [10] Shakouri A.; *Annual Review of Materials Research* **2011**, 41 (1) 399-431.
- [11] Goldsmid H. J., Douglas R. W.; *British Journal of Applied Physics* **1954**, 5 (11) 386-390.
- [12] Goldsmid H. J., Sheard A. R., Wright D. A.; *British Journal of Applied Physics* **1958**, 9 (9) 365-370.
- [13] Gaultois M. W., Sparks T. D., Borg C. K. H., Seshadri R., Bonificio W. D., Clarke D. R.; *Chemistry of Materials* **2013**, 25 (15) 2911-2920.
- [14] Li J., Liu W., Zhao L., Zhou M.; *NPG Asia Materials* **2010**, 2 152-158.
- [15] Fergus J. W.; *Journal of the European Ceramic Society* **2012**, 32 (3) 525-540.
- [16] Sundarraaj P., Maity D., Roy S. S., Taylor R. A.; *RSC Advances* **2014**, 4 (87) 46860-46874.
- [17] Poehler T. O., Katz H. E.; *Energy & Environmental Science* **2012**, 5 (8) 8110-8115.
- [18] He M., Qiu F., Lin Z.; *Energy & Environmental Science* **2013**, 6 (5) 1352-1361.
- [19] Ashby, M. F.; *Materials and the Environment* Butterworth Heinemann; **2013**, 15-48.
- [20] Inzelt, G.; *Kalandozások a kémia múltjában és jelenében* Vince kiadó; **2003**, 31-46.
- [21] Shirakawa H., Louis E. J., MacDiarmid A. G., Chiang C. K., Heeger A. J.; *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1977**, (16) 578-580.
- [22] Nobel Media. ; The Nobel Prize in Chemistry **2000**; http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/index.html , Megtekintve: 2015. 06. 20.
- [23] Inzelt, G.; *Conducting polymers: A new era in electrochemistry* Springer-Verlag Berlin Heidelberg; **2008**, 7-67.

- [24] Skotheim, T. A., Elsenbaumer R. L., Reynolds J. R.; *Handbook of conducting polymers* **1998**, 15:1-15:76.
- [25] Wegner G.; *Angewandte Chemie International Edition in English* **1981**, 20 (4) 361-381.
- [26] Li C., Bai H., Shi G.; *Chemical Society Reviews* **2009**, 38 (8) 2397-2409.
- [27] Stenger-Smith J. D.; *Progress in Polymer Science* **1998**, 23 (1) 57-79.
- [28] Toshima N., Hara S.; *Progress in Polymer Science* **1995**, 20 (1) 155-183.
- [29] Malinauskas A.; *Polymer* **2001**, 42 (9) 3957-3972.
- [30] Heinze J., Frontana-Urbe B., Ludwigs S.; *Chemical Reviews* **2010**, 110 (8) 4724-4771.
- [31] Katsnelson M. I.; *Materials Today* **2007**, 10 (1-2) 20-27.
- [32] Hierold, C., Brand O., Fedder G. K., Korvink J. G., Tabata O.; *Carbon Nanotube Devices: Properties, Modeling, Integration and Applications* Wiley; **2008**, 1-41.
- [33] Dresselhaus, S., Dresselhaus G., Avouris P.; *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications* Springer; **2001**, 1-9.
- [34] Iijima S.; *Nature* **1991**, 354 (6348) 56-58.
- [35] Popov V. N.; *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2004**, 43 (3) 61-102.
- [36] Glerup M., Steinmetz J., Samaille D., Stéphan O., Enouz S., Loiseau A., Roth S., Bernier P.; *Chemical Physics Letters* **2004**, 387 (1-3) 193-197.
- [37] Lai H. J., Lin M. C. C., Yang M. H., Li A. K.; *Materials Science and Engineering: C* **2001**, 16 (1-2) 23-26.
- [38] Shi Z., Lian Y., Zhou X., Gu Z., Zhang Y., Iijima S., Zhou L., Yue K. T., Zhang S.; *Carbon* **1999**, 37 (9) 1449-1453.
- [39] Lee R. S., Kim H. J., Fischer J. E., Thess A., Smalley R. E.; *Nature* **1997**, 388 (6639) 255-257.
- [40] Yudasaka M., Komatsu T., Ichihashi T., Iijima S.; *Chemical Physics Letters* **1997**, 278 (1-3) 102-106.
- [41] Scott C. D., Arepalli S., Nikolaev P., Smalley R. E.; *Applied Physics A* **2001**, 72 (5) 573-580.
- [42] Dupuis A.; *Progress in Materials Science* **2005**, 50 (8) 929-961.
- [43] Nessim G. D.; *Nanoscale* **2010**, 2 (8) 1306-1323.
- [44] Chen J., Liu Y., Minett A. I., Lynam C., Wang J., Wallace G. G.; *Chemistry of Materials* **2007**, 19 (15) 3595-3597.
- [45] Chen H., Roy A., Baek J., Zhu L., Qu J., Dai L.; *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2010**, 70 (3-6) 63-91.
- [46] Seah C., Chai S., Mohamed A. R.; *Carbon* **2011**, 49 (14) 4613-4635.

- [47] Smajda R., Andresen J. C., Duchamp M., Meunier R., Casimirius S., Hernádi K., Forró L., Magrez A.; *Physica Status Solidi b* **2009**, 246 (11-12) 2457-2460.
- [48] Magrez A., Smajda R., Seo J. W., Horváth E., Ribic P. R., Andresen J. C., Acquaviva D., Olariu A., Laurenczy G., Forró L.; *ACS Nano* **2011**, 5 (5) 3428-3437.
- [49] Azam M. A., Fujiwara A., Shimoda T.; *Applied Surface Science* **2011**, 258 (2) 873-882.
- [50] Nessim G. D., Hart A. J., Kim J. S., Acquaviva D., Oh J., Morgan C. D., Seita M., Leib J. S., Thompson C. V.; *Nano Letters* **2008**, 8 (11) 3587-3593.
- [51] Hata K., Futaba D. N., Mizuno K., Namai T., Yumura M., Iijima S.; *Science* **2004**, 306 1362-1364.
- [52] Bubnova O., Khan Z. U., Malti A., Braun S., Fahlman M., Berggren M., Crispin X.; *Nature Materials* **2011**, 10 (6) 429-433.
- [53] Kim G., Shao L., Zhang K., Pipe K. P.; *Nature Materials* **2013**, 12 (8) 719-723.
- [54] Li J., Tang X., Li H., Yan Y., Zhang Q.; *Synthetic Metals* **2010**, 160 (11-12) 1153-1158.
- [55] Xuan Y., Liu X., Desbief S., Leclère P., Fahlman M., Lazzaroni R., Berggren M., Cornil J., Emin D., Crispin X.; *Physical Review B* **2010**, 82 (11) 115454-1 - 115454-9.
- [56] Pintér E., Fekete Z. A., Berkesi O., Makra P., Patzkó Á, Visy C.; *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111 (32) 11872-11878.
- [57] Aich R. B., Blouin N., Bouchard A., Leclerc M.; *Chemistry of Materials* **2009**, 21 (4) 751-757.
- [58] Dubey N., Leclerc M.; *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **2011**, 49 (7) 467-475.
- [59] Culebras M., Gomez C. M., Cantarero A.; *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, 2 (26) 10109-10115.
- [60] Bounioux C., Diaz-Chao P., Campoy-Quiles M., Martin-Gonzalez M., Goni A. R., Yerushalmi-Rozen R., Muller C.; *Energy & Environmental Science* **2013**, 6 (3) 918-925.
- [61] Sun J., Yeh M-L., Jung B. J., Zhang B., Feser J., Majumdar A., Katz H. E.; *Macromolecules* **2010**, 43 (6) 2897-2903.
- [62] Ibach, H., Lüth H.; *Solid-State Physics* Springer; **2009**, 419-485.
- [63] Heeger A. J.; *Chemical Society Reviews* **2010**, 39 (7) 2354-2371.
- [64] Horowitz G.; *Advanced Materials* **1998**, 10 (5) 365-377.
- [65] Sirringhaus H.; *Advanced Materials* **2014**, 26 (9) 1319-1335.
- [66] Tseng H., Phan H., Luo C., Wang M., Perez L. A., Patel S. N., Ying L., Kramer E. J., Nguyen T., Bazan G. C., Heeger A. J.; *Advanced Materials* **2014**, 26 (19) 2993-2998.
- [67] Yun H., Lee G. B., Chung D. S., Kim Y., Kwon S.; *Advanced Materials* **2014**, 26 (38) 6612-6616.
- [68] Bhardwaj N., Kundu S. C.; *Biotechnology Advances* **2010**, 28 (3) 325-347.

- [69] Huang Z., Zhang Y-Z., Kotaki M., Ramakrishna S.; *Composites Science and Technology* **2003**, 63 (15) 2223-2253.
- [70] Long Y., Li M., Gu C., Wan M., Duvail J., Liu Z., Fan Z.; *Progress in Polymer Science* **2011**, 36 (10) 1415-1442.
- [71] Huang J., Virji S., Weiller B. H., Kaner R. B.; *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125 (2) 314-315.
- [72] Huang J., Kaner R. B.; *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, 43 (43) 5817-5821.
- [73] Nath C., Kumar A., Syu K. Z., Kuo Y. K.; *Applied Physics Letters* **2013**, 103 (12) 121905-1-121905-5.
- [74] Su K., Nuraje N., Zhang L., Chu I. W., Peetz R. M., Matsui H., Yang N. L.; *Advanced Materials* **2007**, 19 (5) 669-672.
- [75] Cho B., Park K. S., Baek J., Oh H. S., Koo Lee Y. E., Sung M. M.; *Nano Letters* **2014**, 14 (6) 3321-3327.
- [76] Kim J. Y., Kwon M. H., Min Y. K., Kwon S., Ihm D. W.; *Advanced Materials* **2007**, 19 (21) 3501-3506.
- [77] Lang U., Müller E., Naujoks N., Dual J.; *Advanced Functional Materials* **2009**, 19 (8) 1215-1220.
- [78] Stöcker T., Köhler A., Moos R.; *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2012**, 50 (14) 976-983.
- [79] Alemu D., Wei H., Ho K., Chu C.; *Energy & Environmental Science* **2012**, 5 (11) 9662-9671.
- [80] Kim J. Y., Jung J. H., Lee D. E., Joo J.; *Synthetic Metals* **2002**, 126 (2-3) 311-316.
- [81] Kim Y. H., Sachse C., Machala M. L., May C., Müller-Meskamp L., Leo K.; *Advanced Functional Materials* **2011**, 21 (6) 1076-1081.
- [82] Mengistie D. A., Ibrahim M. A., Wang P., Chu C.; *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, 6 (4) 2292-2299.
- [83] Ouyang J.; *ACS Applied Materials & Interfaces* **2013**, 5 (24) 13082-13088.
- [84] Martin C. R.; *Accounts of Chemical Research* **1995**, 28 (2) 61-68.
- [85] Merlo J. A., Frisbie C. D.; *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108 (50) 19169-19179.
- [86] Kiriya N., Jähne E., Adler H., Schneider M., Kiriya A., Gorodyska G., Minko S., Jehnichen D., Simon P., Fokin A. A., Stamm M.; *Nano Letters* **2003**, 3 (6) 707-712.
- [87] Oosterbaan W. D., Vrindts V., Berson S., Guillerez S., Douheret O., Ruttens B., D'Haen J., Adriaensens P., Manca J., Lutsen L., Vanderzande D.; *Journal of Materials Chemistry* **2009**, 19 (30) 5424-5435.
- [88] Samitsu S., Shimomura T., Ito K.; *Thin Solid Films* **2008**, 516 (9) 2478-2486.

- [89] Lu G., Bu L., Li S., Yang X.; *Advanced Materials* **2014**, 26 (15) 2359-2364.
- [90] Coakley K. M., Srinivasan B. S., Ziebarth J. M., Goh C., Liu Y., McGehee M. D.; *Advanced Functional Materials* **2005**, 15 (12) 1927-1932.
- [91] Ihn K. J., Moulton J., Smith P.; *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1993**, 31 (6) 735-742.
- [92] Samitsu S., Shimomura T., Heike S., Hashizume T., Ito K.; *Macromolecules* **2008**, 41 (21) 8000-8010.
- [93] Du Y., Shen S. Z., Cai K., Casey P. S.; *Progress in Polymer Science* **2012**, 37 (6) 820-841.
- [94] McGrail B. T., Sehirlioglu A., Pentzer E.; *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, 54 (6) 1710-1723.
- [95] Zhang B., Sun J., Katz H. E., Fang F., Opila R. L.; *ACS Applied Materials & Interfaces* **2010**, 2 (11) 3170-3178.
- [96] He M., Ge J., Lin Z., Feng X., Wang X., Lu H., Yang Y., Qiu F.; *Energy & Environmental Science* **2012**, 5 (8) 8351-8358.
- [97] Wang Y., Cai K., Yao X.; *Journal of Nanoparticle Research* **2012**, 14 (5) 1-7.
- [98] Wang Y., Cai K., Yao X.; *ACS Applied Materials & Interfaces* **2011**, 3 (4) 1163-1166.
- [99] See K. C., Feser J. P., Chen C. E., Majumdar A., Urban J. J., Segalman R. A.; *Nano Letters* **2010**, 10 (11) 4664-4667.
- [100] Toshima N., Jiravanichanun N., Marutani H.; *Journal of Electronic Materials* **2012**, 41 (6) 1735-1742.
- [101] Wang L., Schindler J., Thomas J. A., Kannewurf C. R., Kanatzidis M. G.; *Chemistry of Materials* **1995**, 7 (10) 1753-1755.
- [102] Toshima N., Jiravanichanun N.; *Journal of Electronic Materials* **2013**, 42 (7) 1882-1887.
- [103] Wang C., Guo Z., Fu S., Wu W., Zhu D.; *Progress in Polymer Science* **2004**, 29 (11) 1079-1141.
- [104] Pieta P., Obraztsov I., D'Souza F., Kutner W.; *ECS Journal of Solid State Science and Technology* **2013**, 2 (10) M3120-M3134.
- [105] Wang D., Li F., Zhao J., Ren W., Chen Z., Tan J., Wu Z., Gentle I., Lu G. Q., Cheng H.; *ACS Nano* **2009**, 3 (7) 1745-1752.
- [106] He Y., Chen W., Gao C., Zhou J., Li X., Xie E.; *Nanoscale* **2013**, 5 (19) 8799-8820.
- [107] Kim G. H., Hwang D. H., Woo S. I.; *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, 14 (10) 3530-3536.
- [108] Kim D., Kim Y., Choi K., Grunlan J. C., Yu C.; *ACS Nano* **2010**, 4 (1) 513-523.

- [109] Moriarty G. P., De S., King P. J., Khan U., Via M., King J. A., Coleman J. N., Grunlan J. C.; *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2013**, 51 (2) 119-123.
- [110] Du Y., Shen S. Z., Yang W. D., Cai K. F., Casey P. S.; *Synthetic Metals* **2012**, 162 (3–4) 375-380.
- [111] Du Y., Cai K. F., Shen S. Z., Casey P. S.; *Synthetic Metals* **2012**, 162 (23) 2102-2106.
- [112] Meng C., Liu C., Fan S.; *Advanced Materials* **2010**, 22 (4) 535-539.
- [113] Yao Q., Chen L., Zhang W., Liufu S., Chen X.; *ACS Nano* **2010**, 4 (4) 2445-2451.
- [114] Wang Q., Yao Q., Chang J., Chen L.; *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22 (34) 17612-17618.
- [115] Xiang J., Drzal L. T.; *Polymer* **2012**, 53 (19) 4202-4210.
- [116] Pint C. L., Nicholas N. W., Xu S., Sun Z., Tour J. M., Schmidt H. K., Gordon R. G., Hauge R. H.; *Carbon* **2011**, 49 (14) 4890-4897.
- [117] Wu M., Liu K., Wang W., Sui Y., Bai X., Wang E.; *Nano Research* **2012**, 5 (7) 443-449.
- [118] Halonen N., Rautio A., Leino A., Kyllönen T., Tóth G., Lappalainen J., Kordás K., Huuhtanen M., Keiski R. L., Sági A., Szabó M., Kukovecz Á., Kónya Z., Kiricsi I., Ajayan P. M., Vajtai R.; *ACS Nano* **2010**, 4 (4) 2003-2008.
- [119] Zhou Y., Xu H., Lachman N., Ghaffari M., Wu S., Liu Y., Ugur A., Gleason K. K., Wardle B. L., Zhang Q. M.; *Nano Energy* **2014**, 9 176-185.
- [120] Ghaffari M., Kosolwattana S., Zhou Y., Lachman N., Lin M., Bhattacharya D., Gleason K. K., Wardle B. L., Zhang Q. M.; *Electrochimica Acta* **2013**, 112 522-528.
- [121] Lv P., Feng Y. Y., Li Y., Feng W.; *Journal of Power Sources* **2012**, 220 160-168.
- [122] Huang F., Chen D.; *Energy & Environmental Science* **2012**, 5 (2) 5833-5841.
- [123] Zhang H., Cao G., Wang Z., Yang Y., Shi Z., Gu Z.; *Electrochemistry Communications* **2008**, 10 (7) 1056-1059.
- [124] Jiang H., Lee P. S., Li C.; *Energy & Environmental Science* **2013**, 6 (1) 41-53.
- [125] Wei C., Dai L., Roy A., Tolle T. B.; *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128 (5) 1412-1413.
- [126] Janáky C., Rajeshwar K.; *Progress in Polymer Science* **2015**, 43 96-135.
- [127] Marconnet A. M., Yamamoto N., Panzer M. A., Wardle B. L., Goodson K. E.; *ACS Nano* **2011**, 5 (6) 4818-4825.
- [128] Dombóvári Á., Halonen N., Sági A., Szabó M., Tóth G., Mäklin J., Kordás K., Juuti J., Jantunen H., Kukovecz Á., Kónya Z.; *Carbon* **2010**, 48 (7) 1918-1925.
- [129] Tóth P. S., Peintler-Kriván E., Visy C.; *Electrochemistry Communications* **2010**, 12 (7) 958-961.
- [130] Baibarac M., Lapkowski M., Pron A., Lefrant S., Baltog I.; *Journal of Raman Spectroscopy* **1998**, 29 (9) 825-832.

- [131] Peintler-Kriván E., Tóth P. S., Visy C.; *Electrochemistry Communications* **2009**, 11 (10) 1947-1950.
- [132] Tóth, P., Sándor; *Egyidejű spektroelektrokémia és in situ vezetésmérési technika magvalósítása és alkalmazása a vezető polimerek redoxi átalakításainak vizsgálatára - Doktori (Ph.D.) értekezés* **2012**
- [133] Gingl Z., Mingesz R., Vadai G., Balogh K. S., Erdélyi A.; *2nd International Conference on Noise and Fluctuations* **2013**, 1-5.
- [134] Montgomery H. C.; *Journal of Applied Physics* **1971**, 42 (7) 2971-2975.
- [135] dos Santos C. A. M., de Campos A., da Luz M. S., White B. D., Neumeier J. J., de Lima B. S., Shigue C. Y.; *Journal of Applied Physics* **2011**, 110 (8)
- [136] Pisoni A., Jacimovic J., Barisic O. S., Spina M., Gaál R., Forró L., Horváth E.; *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2014**, 5 (14) 2488-2492.
- [137] Werheit H., Kuhlmann U., Herstell B., Winkelbauer W.; *Journal of Physics: Conference Series* **2009**, 176 (012037) (1) 1-5.
- [138] Meana-Esteban B., Sundfors F., Espíndola P., Kvarnström C., Heinze J., Ivaska A.; *Electrochimica Acta* **2008**, 53 (27) 7988-7994.
- [139] Furukawa Y., Akimoto M., Harada I.; *Synthetic Metals* **1987**, 18 (1-3) 151-156.
- [140] Wei H., Scudiero L., Eilers H.; *Applied Surface Science* **2009**, 255 (20) 8593-8597.
- [141] Esconjauregui S., Fouquet M., Bayer B. C., Ducati C., Smajda R., Hofmann S., Robertson J.; *ACS Nano* **2010**, 4 (12) 7431-7436.
- [142] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Saito R., Jorio A.; *Physics Reports* **2005**, 409 (2) 47-99.
- [143] Star A., Han T., Gabriel J. P., Bradley K., Grüner G.; *Nano Letters* **2003**, 3 (10) 1421-1423.
- [144] Bose S., Kuila T., Mishra A. K., Rajasekar R., Kim N. H., Lee J. H.; *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22 (3) 767-784.
- [145] Snook G. A., Kao P., Best A. S.; *Journal of Power Sources* **2011**, 196 (1) 1-12.
- [146] Mu S., Kan J.; *Electrochimica Acta* **1996**, 41 (10) 1593-1599.
- [147] Sapurina I., Riede A., Stejskal J.; *Synthetic Metals* **2001**, 123 (3) 503-507.
- [148] Baba A., Tian S., Stefani F., Xia C., Wang Z., Advincula R. C., Johannsmann D., Knoll W.; *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2004**, 562 (1) 95-103.
- [149] Jiang J., Li Y., Liu J., Huang X., Yuan C., Lou X. W.; *Advanced Materials* **2012**, 24 (38) 5166-5180.
- [150] Ertas M., Walczak R. M., Das R. K., Rinzler A. G., Reynolds J. R.; *Chemistry of Materials* **2012**, 24 (3) 433-443.
- [151] Horng Y., Lu Y., Hsu Y., Chen C., Chen L., Chen K.; *Journal of Power Sources* **2010**, 195 (13) 4418-4422.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani **Dr. Erdőhelyi Andrásnak** és **Dr. Tóth Ágotának**, a Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék korábbi, és jelenlegi vezetőjének, amiért lehetővé tették számomra, hogy a tanszékükön végezhessem doktori munkámat.

Szeretném megköszönni témavezetőimnek, **Dr. Visy Csabának** és **Dr. Janáky Csabának**, hogy a kutatócsoportban töltött hosszú éveim során mindvégig segítettek, támogattak, bármilyen kérdéssel fordultam is hozzájuk. Köszönöm, hogy a szakmai fejlődésemet szem előtt tartva minden lehetőséget megadtak, támogatták, sőt segítették külföldi utazásaimat, konferencia részvételeimet és szerepvállalásom a szakmai közéletben.

Köszönöm a Szegedi Tudományegyetem Zaj és Nemlinearitás kutatócsoportja minden munkatársának, kiváltképpen **Dr. Gingl Zoltánnak** és **Mellár Jánosnak** a Seebeck-együttható mérésére szolgáló készülék kialakítását és a sok-sok hasznos tanácsot és segítséget.

Köszönöm az École Polytechnique Fédérale de Lausanne intézet (Svájc, Lausanne) munkatársainak hozzájárulását a többfalú szénnanocső-szönyegekkel való munkához. Így köszönöm **Dr. Forró Lászlónak** az együttműködés lehetőségét és a szakmai tanácsait, **Fejes Dórának** a MWCNTA rétegek szintézisét, míg **Matus Péternek** és **Andrea Pisoninak** a kompozitok elektromos- és hővezetésének vizsgálatában nyújtott segítségét.

Szeretném megköszönni a kutatócsoport korábbi, és jelenlegi tagjainak a sok segítséget és a kialakított őszinte, baráti, alkotó légkört. Közülük is szeretném kiemelni **Samu Gergelyt** és **Kormányos Attilát**, akik nemritkán a mérések során is segítségemre voltak.

Köszönöm barátaimnak, hogy mindvégig mellettem álltak és támogattak. Köszönöm **Németh Eszternek** és **Schusztér Gábornak** az inspirációt, amit a munkába vetett hitükből és lelkesedésükből nyertem. Külön köszönöm **Bajnóczi Évának** a gyakran órákig tartó beszélgetéseket, kávézást és sétákat, melyek során szó szerint elfelejthettem a kisebb-nagyobb sikertelenségeket, kudarcokat, és újult lelkesedéssel, feltöltődve térhettem vissza a munkámhoz.

Legvégül, de semmiképp sem utolsó sorban köszönöm szüleimnek, hogy egyetemi és doktori tanulmányaim során mindvégig bíztattak, támogattak és nyugodt háttérrel biztosítottak.